SYNTHÈSE DE SYSTÈMES TRÈS TENDUS A PARTIR DU DIAZO-2 PROPANE

par

MICHEL FRANCK NEUMANN

STRASBOURG 1968

N° d'ordre:

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR -ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL FRANCK NEUMANN

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

SYNTHÈSE DE SYSTÈMES TRÈS TENDUS A PARTIR DU DIAZO-2 PROPANE

DEUXIÈME THÈSE

ESSAIS DE SYNTHÈSE DU SYSTÈME BICYCLO (2.1.0) PENTÉNIQUE

Soutenues le 4. Mai 1968 devant la Commission d'Examen:

M. G. OURISSON	Président
Mme. M. BRINI	
M. R. WEISS	
M. R. CRIEGEE	Professeur à l'Université de Karlsruhe

Imprimé Berenz
Représentant: M. Kiefer – Nouvelle Cité 17 – 67 Lingolsheim

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN
Doyens Honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT
Professeurs Honoraires :P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN,G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, H.GAULT Mle S.GILLET, A. HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférence Honoraire : R.WEIL.

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE.....	T.	Biologie Végétale
A.ROUSSEL.....	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J.ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A.MAILLARD.....	T.	Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY.....	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE.....	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD.....	T.	Chimie organique
Mle M.PEREY.....	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY.....	T.	Biologie générale
H.BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER.....	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G.MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER.....	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE.....	T.	Physique générale
F.STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B. WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET.....	T.	Electrochimie
G.OURISSON.....	T.T.P.	Chimie
A.COCHE.....	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF.....	T.	Physique générale
J.FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG.....	T.	Physique
J.P.LONGHAMP.....	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE.....	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET.....	T.T.P.	Chimie Physique
R.ARMBRUSTER.....	T.T.P.	Physique
A.ROCHE.....	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH.....	T.	Microbiologie
A.SIGOT.....	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE.....	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS.....	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN.....	T.T.P.	Physique
P.MIALHE.....	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL.....	T.	Chimie biologique
J.PARROD.....	T.T.P.	Chimie

R.WEY..... T.T.P.Chimie
Mme D.MAGNAC..... T.T.P.Physique
M.DAUNE..... P.S.C.Physique
J.P.ADLOFF..... T.T.P.Chimie nucléaire
D.BERNARD..... T.T.P.Méthodes mathématiques de la physique
M.ZISMAN..... T.T.P.Mathématiques
E.DANIEL..... T. Physique expérimentale
P.CHEVALLIER..... T. Physique
J.GREMILLARD..... T.T.P.Mécanique des Fluides
P.CARTIER..... T. Mathématiques M.P.C.
G.REEB..... T. Topologie
F.NORGUET..... T. Analyse supérieure
R.CHAUVIN..... T. Psychophysiologie
J.WUCHER..... P.S.C.Physique
Mme M.BRINI..... P.S.C.Chimie
G.PERNY..... P.S.C.Physique
R.BARO..... P.S.C.Physique
H.DURANTON..... P.S.C.Botanique
R.WEISS..... T.T.P.Chimie
P.FEDERLIN..... T.T.P.Chimie
J.LERAY..... P.S.C.Physique
J.P.SCHWING..... P.S.C.Chimie
M.SIESKIND..... P.S.C.Physique
G.MONSONEGO..... P.S.C.Physique mathématique
P.GABRIEL..... T.T.P.Mathématiques
C.WIPPLER..... T. Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A.MEYER..... T.T.P.Mathématiques
G.WEILL..... P.S.C.Physique
J.M.BLOCH..... T. Chimie
E.FOLLENIUS..... P.S.C.Zoologie
A.CLAUSS..... P.S.C.Chimie
J.LUCAS..... P.S.C.Géologie
G.GLAESER..... T. Mathématiques
J.J.THIEBOLD..... P.S.C.Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R.DE GROOT..... Physique
K.VESELY..... Physicochimie macromoléculaire
R.MARCHESSAULT.....Physicochimie macromoléculaire
G.LUMER..... Mathématiques
R.MORIARTY..... Chimie organique
J. AUSLANDER..... Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H.DANAN..... Physique
Mme WINTER Ch..... Physique
J.P.EBERHART..... Minéralogie
Mme D.CAGNIANT..... Chimie
X. FERNIQUE..... Mathématiques
J.STREITH..... Chimie
J.H.WEIL..... Chimie biologique
F.GAUTIER..... Physique propédeutique
G.SUTTER..... Physique électronique
D.FOATA..... Mathématiques
J.L.VERDIER..... Mathématiques
J.M. LEHN..... Chimie
Cl.ROBERT..... Physique
M. LACROUTE..... Biologie végétale

M. GOUNOT..... Botanique
J.PRADINES..... Mathématiques
A.GIRARDIE..... Biologie animale
F.BECKER..... Physique mathématique
J.DEHAND..... Chimie minérale
Cl.GODBILLON..... Mathématiques
M.KAROUBI..... Mathématiques
A.MIGNOT..... Mathématiques appliquées

Maître de conférence Associé :

V.AVANISSIAN..... Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

A la mémoire de mon père

A ma maman et secrétaire

En témoignage d'affection

et de gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0032

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Monsieur G. OURISSON, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, qui en a suivi le développement avec le plus grand intérêt, me prodiguant ses encouragements et conseils.

Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur R. CRIEGEE, Directeur de l'Institut de Chimie Organique de l'Université de Karlsruhe, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'ai passé chez lui deux années riches en expériences scientifiques et humaines, dont je garde le meilleur souvenir.

Qu'il veuille bien trouver dans ce travail l'expression de ma profonde estime.

Je tiens à remercier Madame M. BRINI et Monsieur R. WEISS, Professeurs à l'Institut de Chimie de Strasbourg, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également mes camarades de l'Institut de Chimie de Strasbourg et de l'Institut de Chimie Organique de Karlsruhe pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

Mes remercîments s'adressent encore au CENTRE NATIONAL de la RECHERCHE SCIENTIFIQUE pour l'aide matérielle dont il m'a fait bénéficier, ainsi qu'à la FONDATION ALEXANDER von HUMBOLDT, qui m'a permis d'effectuer mon séjour en Allemagne dans le laboratoire de Monsieur le Professeur R. CRIEGEE.

La chimie des petits cycles a pris une grande importance ces dernières années. Il suffit pour s'en convaincre, de voir les titres des monographies de chimie organique publiées récemment ou les index de sujets des périodiques de chimie. On peut se demander quelles sont les causes de cet intérêt soudain pour un domaine longtemps délaissé.

D'abord, les moyens d'analyse immédiate et surtout les techniques chromatographiques ont fait de tels progrès que de nombreux problèmes très difficiles ou très longs à résoudre ont pu être abordés.

Ensuite, la gamme plus importante de moyens physiques d'investigation a permis la détermination rapide des structures, en ne nécessitant que de faibles quantités de produits.

Ces améliorations techniques ont profité à toute la chimie organique, mais elles étaient particulièrement nécessaires pour l'étude des produits fragiles ou instables.

Enfin, et surtout, l'étude des petits cycles a été rendue possible par les nombreuses nouvelles méthodes de synthèse, ainsi que continuellement encouragée par l'intérêt que lui portent les théoriciens.

En effet, chaque nouvelle structure tendue synthétisée provoque leurs commentaires, qui, à leur tour, suscitent de nouveaux travaux.

Ce domaine de chimie est donc né d'une osmose entre une motivation de niveau théorique souvent très élevé et de nouvelles possibilités synthétiques.

On peut citer en exemple les théories concernant les liaisons chimiques courbées (1) qui ont provoqué une vague de synthèses de systèmes de plus en plus tendus, afin de vérifier jusqu'où on pouvait aller dans ce sens. Rappelons les étapes que constituent les synthèses des "benzènes de Dewar", (2), du cubane (3) et des

prismanes (4). Rappelons également les échecs qu'ont connus toutes les tentatives de synthèse du système le plus tendu de tous : le tétrahédrane (5).

De même, l'évolution de la notion d'aromaticité (6) fut suivie des synthèses du cation cyclopropénium (7) et des complexes métalliques du cyclobutadiène (8).

Un exemple plus complexe de cette évolution est donné par la mise en lumière des phénomènes d'isomérisation de valence. Signalée d'abord dans le domaine des petits cycles (9), elle fut étudiée intensivement dans le cas des cyclobutènes (10), ce qui permit l'énoncé général des premières règles de Woodward et Hoffmann (11). Ces dernières initièrent à leur tour un grand nombre de nouveaux travaux.

Les méthodes qui ont permis ce développement explosif de la chimie de synthèse appartiennent essentiellement au groupe des réactions faisant intervenir des intermédiaires instables, riches en énergie. Les cycles tendus ne peuvent, en effet, être formés que si les énergies mises en jeu dans les réactions sont supérieures aux énergies de tension à vaincre.

Cycle						
E tension (12) (Kcal/mole)	27,15	25,75	53,6	67,0	6,05	-0,45

Cela explique pourquoi la majorité des systèmes polycycliques tendus a été synthétisée grâce à l'utilisation des carbènes (13) et des diradicaux, ou de certaines molécules à durée de vie très courte, comme par exemple le cyclobutadiène (14), ou encore grâce aux méthodes photochimiques.

C'est dans ce contexte que nous avons d'abord essayé de mettre en évidence le système bicyclo (2.1.0) penténique comme structure de Dewar du cyclopentadiène (voir seconde thèse).

Au cours de ce travail, deux lacunes dans la chimie des petits cycles nous sont peu-à-peu apparues :
- l'absence presque totale dans la littérature, de cyclopropènes électrophiles en dehors des cyclopropénones (15)
- et l'application nulle d'une des méthodes classiques de synthèse des cyclopropanes, à savoir la méthode de Buchner (16), aux systèmes polycycliques tendus.

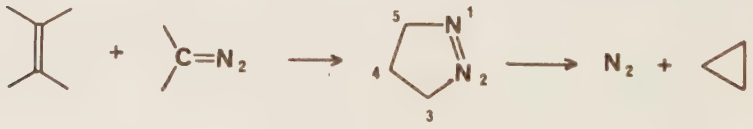
Ces constatations sont à l'origine de cette thèse.

Ce travail comprend une introduction générale et les quatre chapitres suivants :
- Etude générale de la cycloaddition 1,3-dipolaire du diazo-2 propane avec les oléfines électrophiles cycliques. Etude de la décomposition des pyrazolines formées.
- Cycloadditions 1,3-dipolaires du diazo-2 propane avec les acétyléniques électrophiles.
- Synthèses photochimiques d'un cyclopropène électrophile et d'un bicyclobutane à partir des adduits du diazo-2 propane avec deux acétyléniques.
- Synthèses de bicyclopentanes à partir de cyclobutènes.

INTRODUCTION

Un cas particulier de formation de radicaux est l'élimination d'une molécule d'azote par voie thermique ou photochimique à partir d'un dérivé azoïque. Les dérivés azoïques aliphatiques sont en effet peu stables et perdent facilement de l'azote moléculaire. Cette instabilité s'explique par le fait que l'énergie de la liaison entre les atomes d'azote passe de 100 Kcal/mole pour N=N à 226 Kcal/mole pour N≡N. Cette différence est très grande, comparée par exemple aux liaisons C=C et C≡C, où on passe de 147 Kcal/mole à 194 Kcal/mole (17).

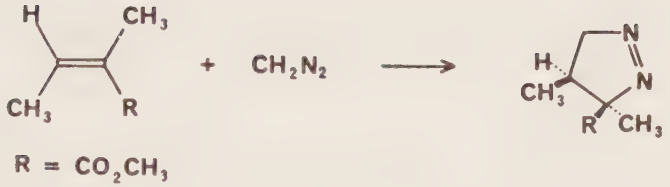
Cette méthode, appliquée à la formation de diradicaux 1,3 convient particulièrement pour la synthèse des cyclopropanes, car les dérivés azoïques cycliques correspondants, les Δ^1 pyrazolines s'obtiennent facilement par cycloaddition 1,3-dipolaire (18). Elle est de ce fait connue depuis longtemps, et constitue, du moins sous la forme simple d'une décomposition thermique, la synthèse classique des cyclopropanes de Buchner (16) :



Cette méthode, séduisante dans son schéma simple, souffre dependant de nombreuses limitations, provenant tant de la cycloaddition que de la décomposition.

Cycloaddition 1,3-dipolaire avec un diazoalcane.

La cycloaddition 1,3-dipolaire avec un diazoalcane est une addition cis, stéréospécifique et se faisant presque toujours dans le sens de Michael, avec une oléfine électrophile (19) :



R = CO_2CH_3

Cette addition a lieu avec les oléfines suffisamment électrophiles ou encore tendues (cas du norbornène); elle appartient à la catégorie des réactions à mécanisme concerté, et est, de ce fait très sensible à l'encombrement stérique. Elle dépend par contre peu de la polarité du milieu réactionnel (20).

Les Δ^1-pyrazolines formées sont souvent trop instables pour pouvoir être isolées. Leur décomposition spontanée conduit alors surtout à des oléfines conjuguées (21).

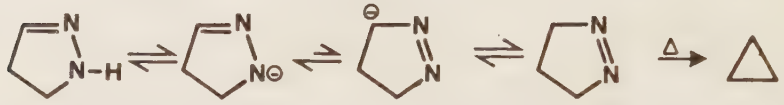
Les Δ^1-pyrazolines obtenues à partir de diazoalcanes primaires (*), de loin les plus fréquents (22), s'isomérisent facilement en Δ^2-pyrazolines, soit par l'action d'une trace d'acide (23), soit spontanément, si une stabilisation par conjugaison est possible (24) :

Cette isomérisation peut d'ailleurs avoir lieu avec toutes les Δ^1-pyrazolines ayant au moins un hydrogène sur un carbone en α de l'azote.

Les Δ^2-pyrazolines peuvent être mises en équilibre avec la forme Δ^1-pyrazoline par prototropie en milieu basique et donner également des cyclopropanes par décomposition thermique (25), mais la décomposi-

(*) Diazoalcane possédant encore un hydrogène sur le carbone fonctionnel

tion photochimique (voir plus loin) ne semble plus pouvoir se faire (26).



Les limitations provenant de la cycloaddition sont donc de deux sortes :
- réactivité insuffisante des oléfines encombrées ou insuffisamment activées
- instabilité ou isomérisation des pyrazolines.

On peut pallier l'absence de réactivité des oléfines en augmentant celle du diazoalcane. L'instabilité, et partant la réactivité, des diazoalcanes augmentent quand le carbone fonctionnel, chargé négativement dans la forme limite prépondérante (27), porte des substituants donneurs d'électrons (28). C'est ainsi que la réactivité augmente dans le sens :

$$N\equiv\overset{\bullet}{N}-\overset{\ominus}{C}(CO_2R)_2 < N_2CHCO_2R \ll N_2{=}CH_2 < N_2{=}CH{-}CH_3 < N_2C(CH_3)_2$$

On est cependant limité dans ce sens par l'instabilité grandissante des diazoalcanes et l'augmentation de l'encombrement stérique diminue à nouveau la vitesse des réactions de cycloaddition.

L'isomérisation des Δ^1-pyrazolines en Δ^2-pyrazolines peut être limitée par l'utilisation de diazoalcanes secondaires, car c'est souvent l'hydrogène provenant du diazoalcane primaire qui migre. C'est le cas en particulier avec les pyrazolénines (obtenues comme les pyrazolines, mais par cycloaddition avec des acétyléniques) qui ne peuvent être isolées que si elles proviennent de diazoalcanes secondaires (voir chap. II).

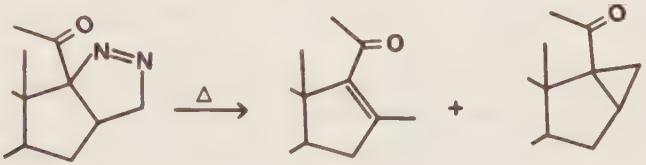
Enfin, l'instabilité des Δ^1-pyrazolines, qui perdent spontanément de l'azote, ne peut être minimisée qu'en effectuant les cycloadditions et l'isolement des adduits à basse température, ce qui n'est évidemment possible que si les produits de départ

réagissent à cette température. Les facteurs qui déterminent cette instabilité intrinsèque seront discutés lors de l'étude de la décomposition thermique des pyrazolines étudiées plus loin (chap. I).

Décomposition des pyrazolines.

Les limitations provenant de la décomposition viennent avant tout du fait qu'il s'agit d'une décomposition thermique. En effet, les dérivés cyclopropaniques sont eux-mêmes thermolabiles (29) et si, en général, les pyrazolines peuvent perdre de l'azote à une température où le cyclopropane lui-même est encore très stable, il n'en va plus de même si on cherche à étendre le procédé à des dérivés cyclopropaniques plus instables comme les dérivés polycycliques tendus.

Les réactions de décomposition thermique conduisent souvent à des mélanges où les oléfines prédominent (30). Par exemple, la pyrazoline 1 donne 70 % de cétone éthylénique 2 à côté de seulement 5 % de cyclopropylcétone 3 :



1 2 3

Ceci a également lieu avec les pyrazolines peu stables qui se décomposent à une température où les cyclopropanes qui pourraient se former sont stables. L'action de la chaleur sur les pyrazolines ou sur un quelconque état intermédiaire, et non sur les éventuels cyclopropanes formés, est donc en cause, mais elle est difficile à éviter ... dans une réaction de décomposition thermique.

Une importante modification de la synthèse de Buchner a été le remplacement de la décomposition thermique par la photolyse des pyrazolines (26,31). Les inconvénients d'une température élevée disparaissent, et les systèmes thermolabiles devraient être accessibles. Un deuxième avantage de la décomposition photochimique est sa stéréospécificité. En effet, Rinehart et Van Auken (19) ont montré, dans une des rares études comparant la décomposition ther-

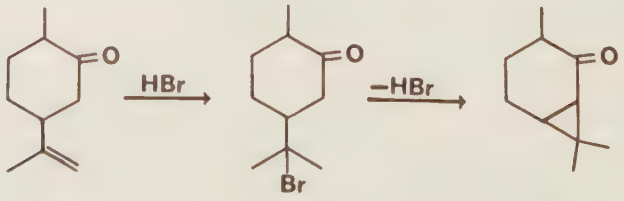
mique et la décomposition photochimique des pyrazolines, que cette dernière conserve la configuration des oléfines dans les cyclopropanes formés, ce qui n'est pas le cas dans les décompositions thermiques (19,32). La stéréospécificité photochimique n'est cependant la règle que pour les pyrazolines ne portant pas de substituants aromatiques en -3 et -5 capables de stabiliser les intermédiaires réactionnels par délocalisation des électrons (33).

Diazo-2 propane.

D'après les considérations précédentes, il paraissait souhaitable d'utiliser un diazoalcane secondaire très réactif, ainsi que les techniques photochimiques, pour réaliser la synthèse de systèmes bicycliques fragiles. Le diazo-2 propane (DAP) paraît être de ce point de vue le diazoalcane de choix. Il allie en effet la plus grande réactivité au plus faible encombrement stérique possible chez un diazoalcane secondaire. Ces propriétés devaient être particulièrement mises en valeur dans les réactions avec les acétyléniques (chap. II). Rappelons qu'un diazoalcane doit de toute façon être secondaire pour conduire à des pyrazolénines isolables.

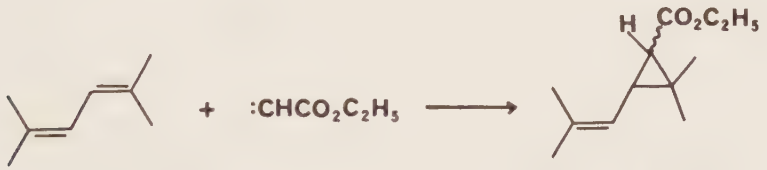
D'autre part, l'application à la synthèse de produits naturels possédant le groupe gem-diméthylcyclopropane (34) pouvait être envisagée ultérieurement, car il n'existait alors aucune méthode générale d'introduction d'un gem-diméthyle cyclopropanique.

Cette structure était habituellement obtenue par cyclisation en deux étapes à partir de cétones insaturées (35). C'est ainsi par exemple, que Baeyer réalisa la première synthèse de la carone 5 à partir de la dihydrocarvone 4 :



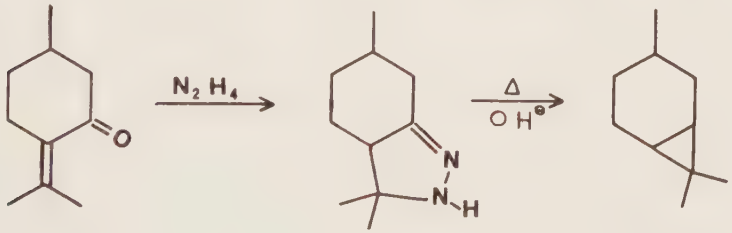
4 5

L'addition de carbéthoxycarbène sur une diméthyl-1,1 oléfine (36) est une autre possibilité qui a été utilisée pour une synthèse de l'ester chrysanthémique 6 :



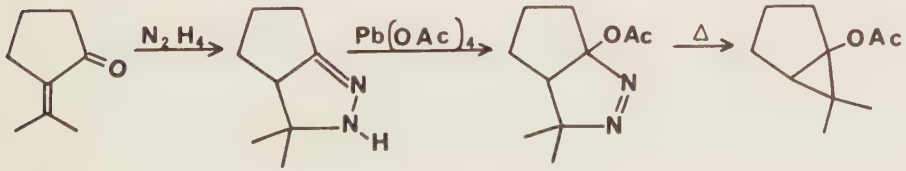
6

A la première cyclisation se rattache une méthode décrite par Kishner dans une synthèse du carane 8 à partir de la pulégone 7 (37) :



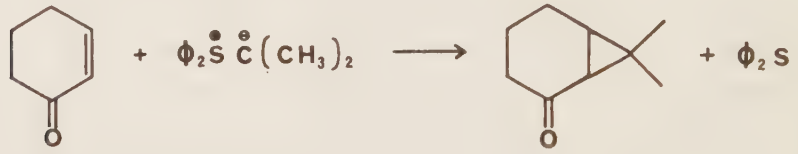
7 8

Cette méthode ne semble cependant pas pouvoir être généralisée, à moins, peut-être de passer par une oxydation par le tétraacétate de plomb, car on sait que ce réactif transforme les monoalcoylhydrazones de cétones en dérivés azoïques α-acétoxylés (38). La décomposition de la pyrazoline 10, obtenue à partir de la cétone insaturée 9 conduit par exemple à l'acétate de cyclopropyle 11 (39) :



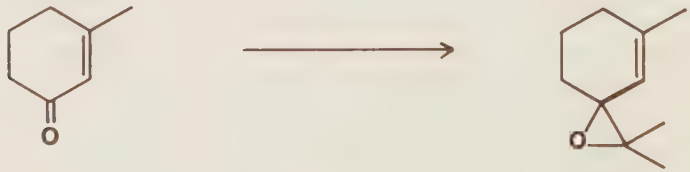
9 10 11

Ce n'est que très récemment qu'une méthode décrite comme générale a été proposée par Corey et Jautelat (40). Ces auteurs étendent la propriété du méthylide de diméthylsulfonium de donner des cyclopropanes avec les doubles liaisons électrophiles (41) à l'isopropylide de diphénylsulfonium. Ce réactif permet de transformer la cyclohexanone 12 en diméthyl-7,7 bicyclo (4.1.0) hepténone 13 avec un excellent rendement (74 %) :



12 13

Cette nouvelle méthode permet d'introduire un gem-diméthyle cyclopropanique en une étape, mais son caractère de généralité est sûrement limité par la sensibilité de la réaction à l'encombrement stérique, vu la taille du réactif. De plus, ce réactif peut attaquer également le groupe carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone pour donner des époxydes (42). Cette dernière propriété, extrêmement intéressante en soi, peut devenir un inconvénient quand on cherche à attaquer la double liaison d'une cétone α,β - insaturée encombrée. C'est ainsi que la méthyl-3 cyclohexène-2 one 14 conduit uniquement à l'époxyde 15 :



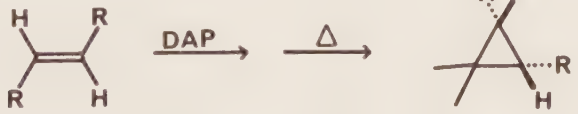
14 15

Corey et Jautelat indiquent également deux autres possibilités de synthèse, à savoir l'action du dibromocarbène sur une oléfine nucléophile suivie du remplacement des atomes de brome du cyclopropane formé par des groupes méthyles, grâce au diméthyl-

cuivre-lithium (43), ou bien encore l'action sur les oléfines du réactif constitué par le dibromo-2,2 propane avec les sels de chrome (II) (44).

Au moment où nous avons entrepris ce travail, le diazo-2 propane, préparé en 1916 par Staudinger et Gaule (45) n'avait encore été que très peu utilisé pour une synthèse de cyclopropanes.

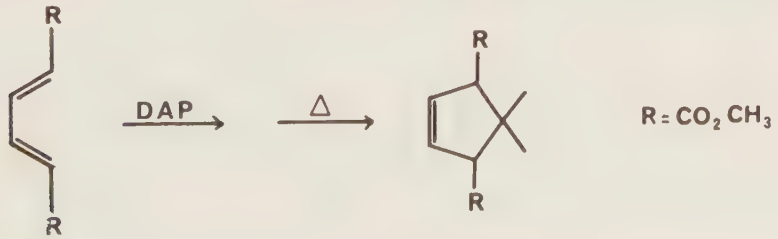
Guha et Sankaran l'utilisent pour la première fois en 1937 pour une synthèse du diester de l'acide caronique 16, sans isoler la pyrazoline intermédiaire (46) :



$R = CO_2CH_3$ 16

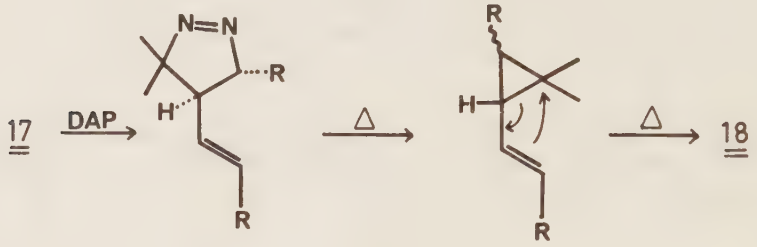
Le fumarate d'éthyle conduit au diester cyclopropanique trans (Rdt. 45 %). Le maléate d'éthyle conduit au même produit. Ceci peut s'expliquer par le manque de sélectivité lors de la décomposition thermique (200-250°), mais peut-être aussi par l'isomérisation préalable du maléate en fumarate d'éthyle. En effet,nous avons remarqué que l'hydrazone de l'acétone, qui sert à préparer le DAP, est un excellent catalyseur de ce type d'isomérisation.

Ces mêmes auteurs décrivent dans un deuxième article l'addition du DAP en 1,4 sur le trans, trans muconate de méthyle 17 avec formation du diester cyclopenténique 18 (47) :



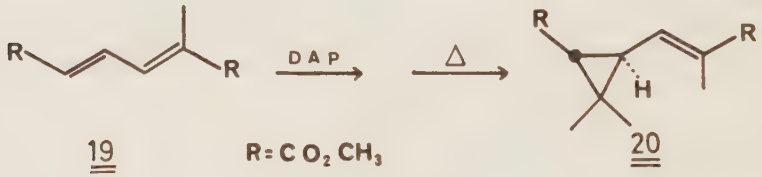
17 18

A notre avis, il s'agit ici en fait d'une addition 1,3-dipolaire sur une des doubles liaisons, suivie de la formation d'un vinylcyclopropane qui subit alors la classique isomérisation de valence de ce système (9) :



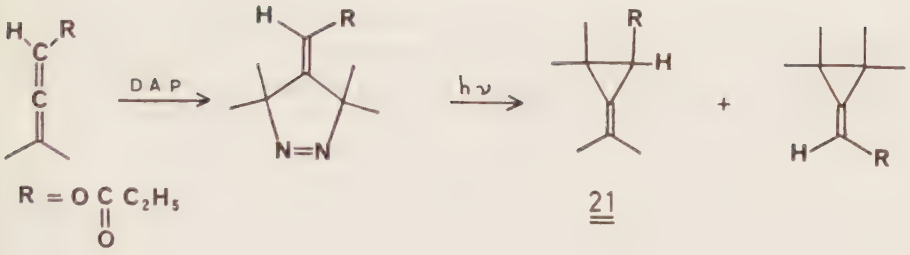
Comme ces auteurs n'ont isolé que le produit final, la question reste à élucider. Il s'agirait en tout cas du seul exemple connu d'addition d'un diazoalcane en 1,4 sur un diène conjugué.

Plus tard, Takei, Sugita et Inouye (48) réalisent une synthèse du diester pyréthrique 20 à partir du méthylmuconate de méthyle 19, également sans isoler la Δ^1-pyrazoline :



Enfin, plus récemment, le DAP a été utilisé dans une synthèse d'ester caronique optiquement actif par induction asymétrique avec le (-) dimenthylfumarate, toujours sans isoler de pyrazoline (49).

Ce n'est que lorsque notre travail était engagé, que sont paru les articles de Whiting et Day (50), ayant pour point de départ l'utilisation du DAP dans la synthèse du produit 21 que l'on pensait alors être l'attractant sexuel de la blatte américaine femelle (Periplaneta americana L.) (51) :

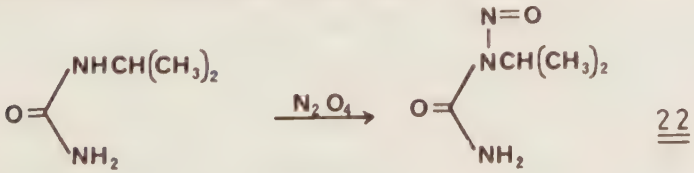


Par la suite, ces auteurs ont également étudié la cycloaddition avec des dérivés acétyléniques (52), ainsi que la photolyse des pyrazolénines obtenués (voir chap. II).

Andrews et Day continuent l'étude de la cycloaddition avec des allènes électrophiles (53) et la décomposition photochimique des adduits comme source de triméthylène-méthyle (54).

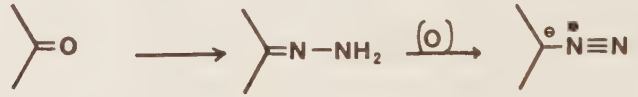
L'utilisation de diazoalcanes secondaires dont les substituants sont tous deux des restes alcoyle, bien que très intéressante à priori, ne s'est pas développée comme celle des diazoalcanes primaires et surtout du diazométhane. Cela provient avant tout de la difficulté de leur préparation et de leur instabilité. En effet, les précurseurs du type des N-nitrosoalcoylurées, très faciles à préparer ou même commercialisés quand il s'agit du diazométhane ou de diazoalcanes primaires, ne sont plus intéressants pour les diazoalcanes secondaires. Les précurseurs de diazoalcanes primaires, qui s'obtiennent par nitrosation au moyen de nitrite de sodium en milieu acide des alcoylurées correspondantes, se décomposent en diazoalcanes avec d'excellents rendements en milieu basique (55). Par contre les précurseurs des diazoalcanes secondaires ne peuvent être obtenus par la même méthode (56).

Nous n'avons nous-même réussi à préparer la N-nitroso-isopropylurée 22 à partir de l'isopropylurée (57) qu'en utilisant N_2O_4 selon une méthode développée par E. White (58) :

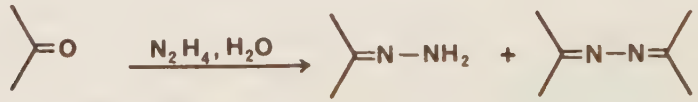


Ce "précurseur" du DAP n'est cependant guère intéressant car sa décomposition en milieu basique, même à basse température ne conduit qu'à un dégagement d'azote, sans formation appréciable de DAP. De plus, son usage se serait révélé comme étant très peu pratique, car il ne se conserve guère à température ordinaire.

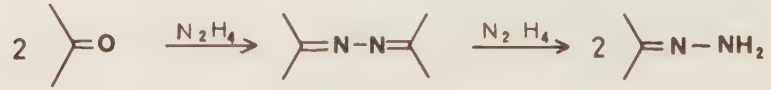
La seule méthode de synthèse de diazoalcanes secondaires de ce type reste donc la méthode de Staudinger (45), c. à d. l'oxydation des hydrazones de cétones :



Cette méthode présente deux difficultés :
d'abord les hydrazones sont relativement difficiles à obtenir pures, car l'action de l'hydrazine ou de son hydrate sur les composés carbonylés conduit généralement à des mélanges d'hydrazones et de cétazines difficiles à purifier (59) :



Pour cette raison, on préfère préparer d'abord la cétazine (60) grâce à un excès de cétone ou d'aldéhyde, puis l'équilibrer avec de l'hydrazine anhydre en quantité stoechiométrique :



Cette méthode a été récemment perfectionnée par l'utilisation dans la première étape de diméthylhydrazine asymétrique (61) :

Ensuite, l'oxydation des hydrazones doit pouvoir s'effectuer soit à basse température, soit en isolant le diazoalcane dès sa formation, ce qui n'est pas toujours possible.

Les oxydants les plus utilisés sont l'oxyde jaune de mercure et l'oxyde d'argent (22).

Nous avons remarqué que l'oxyde de mercure est le plus adéquat pour la préparation du DAP. Il catalyse certes la décomposition spontanée du diazoalcane formé, mais moins que l'oxyde d'argent, et surtout le bioxyde de manganèse. Les conditions optimales de synthèse du DAP sont donc pratiquement celles que Staudinger et Gaule ont utilisées. Nous y avons adjoint une modification qui consiste à travailler continuellement sous pression réduite et à la température ordinaire, de façon à distiller immédiatement dans un piège à -78° le DAP formé. Nous obtenons ainsi des solutions de DAP dans l'éthylbenzène (*). Le dosage par la mesure du dégagement d'azote au contact d'un acide indique une concentration de 1,7 à 2,3 moles par litre. Les rendements varient entre 70 et 90 %.

Cette modification nous semble donner les meilleurs résultats. En effet, trois autres modifications décrites récemment dans la littérature pour la synthèse du DAP donnent des rendements inférieurs (62,63,64) et des solutions moins stables (64).

Notre méthode de préparation du DAP conduit à des solutions assez concentrées relativement stables, du fait qu'elles sont distillées, et par conséquent exemptes de catalyseurs de décomposition. Contrairement à Day, Raymond, Southam et Whiting (63), nous n'avons observé aucune altération de l'hydrazone de l'acétone avec le temps (RMN). Notre méthode permet d'utiliser une hydrazone équilibrée depuis longtemps, avec un rendement en aucun cas amoindri. De plus, la catalyse par une base n'est pas indispensable, l'hydrazone équilibrée contenant toujours un peu d'hydrazine apparemment suffisamment basique pour promouvoir la réaction d'oxydation dans nos conditions. Nous ajouterons néanmoins un peu de potasse alcoolique au milieu réactionnel, dans le but d'avoir la meilleure reproductibilité possible (voir partie expérimentale).

(*) Nous avons également remplacé le xylène utilisé à l'origine par l'éthylbenzène, légèrement plus volatil, car ce dernier est un produit défini, et donne par conséquent des résultats plus reproductibles.

Signalons enfin les échecs rencontrés dans les tentatives de préparation du DAP par fragmentation d'une β-N-nitrosoaminocétone (65) et par pyrolyse du sel de lithium de la tosylhydrazone de l'acétone (66).

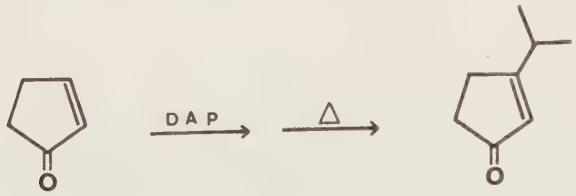
CHAPITRE I

Etude générale de la cycloaddition 1,3-dipolaire du diazo-2 propane avec les oléfines électrophiles cycliques.
Etude de la décomposition des pyrazolines formées.

Nous avons commencé ce travail par une étude générale destinée à montrer les limites d'utilisation du DAP, ainsi qu'à mettre en évidence le meilleur procédé de décomposition des pyrazolines formées en vue de la synthèse de cyclopropanes.

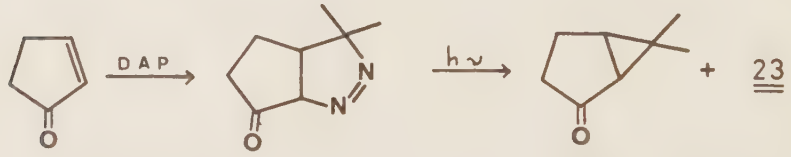
Réaction du DAP avec la cyclopentène-2 one :

Le DAP réagit assez lentement avec la cyclopentène-2 one à basse température, mais la stabilité des solutions de DAP utilisées permet de travailler à la température ordinaire. La réaction est alors complète en 20 minutes, mais la pyrazoline formée est instable et perd spontanément de l'azote. Le seul produit formé isolable est l'isopropyl-3 cyclopentène-2 one 23 (tanacétophorone) (67). La décomposition conduit ici uniquement au produit éthylénique :

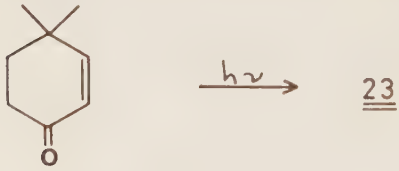


23

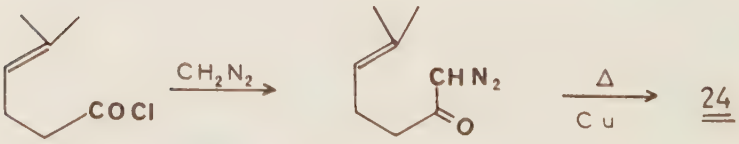
La formation de la tanacétophorone passe par une pyrazoline, qui bien que peu stable existe néanmoins un certain temps en solution. En effet, l'irradiation (*) d'une solution de DAP fraîchement décolorée par la cyclopenténone conduit à un mélange de produits contenant 43 % de diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.0) hexanone-2 24 à côté de la tanacétophorone formée et de la cyclopenténone en excès. La cétone bicyclique, isolée par chromatographie en phase gazeuse (C P G) préparative est identique au produit décrit dans la littérature (68,69) :



La décomposition photochimique immédiate peut donc servir en synthèse malgré l'instabilité de la pyrazoline. Le rendement en cétone bicyclique pure isolée n'est pas bon (18 %), mais aucune tentative pour augmenter le rendement n'a été faite et les méthodes utilisées jusqu'ici pour synthétiser cette cétone présentent les inconvénients d'être bien plus longues :



(68)



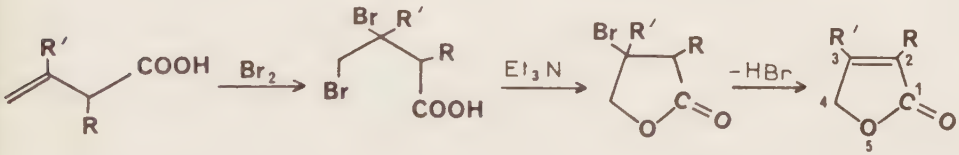
(69)

(*) Les longueurs d'onde utilisées sont supérieures à 300 nm (limite de transparence du verre Pyrex).

Réaction du DAP avec les Δ^2 buténolides.

Une étude générale ne peut cependant être faite qu'en isolant les pyrazolines. Nous avons alors essayé de faire réagir le DAP avec une lactone insaturée et avons pu isoler la pyrazoline 31 à partir du buténolide conjugué 28 puis les pyrazolines 32 et 33 correspondant aux méthylbuténolides 29 et 30.

Ces buténolides, connus depuis longtemps (70), mais dont les synthèses décrites sont laborieuses, ont été préparés (*) grâce à une nouvelle méthode utilisant l'action successive du brome, puis de la triéthylamine sur les acides β,γ-insaturés 25, 26 et 27 :



25 R=R'=H

26 R=CH_3 R'=H

27 R=H R'=CH_3

28

29

30

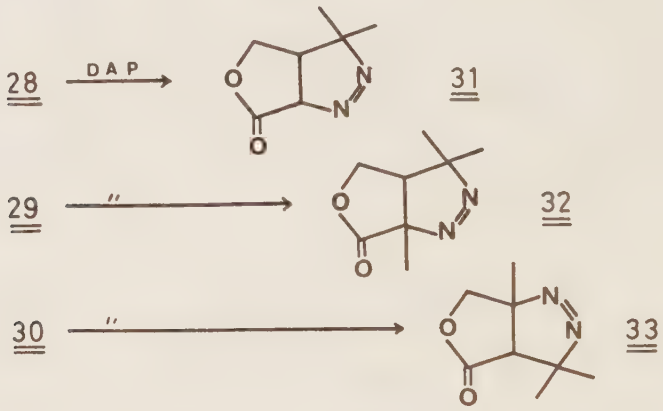
Ces trois buténolides réagissent de plus en plus lentement avec le DAP en accord avec le comportement général des cycloadditions 1,3-dipolaires avec les diazoalcanes (20). En effet, l'encombrement stérique augmente énormément dans un état de transition normal (attaque dans le sens de Michael) en allant du buténolide 28 au buténolide 30. Les rendements tombent donc, toutes choses étant égales par ailleurs, de 87 % pour 31 à 58 % pour 32 et moins de 27 % pour 33.

Les structures des adduits 31 - 33 sont confirmées par leurs spectres IR (γ-lactones saturées, ν(N=N) à 1555 cm^{-1}) UV (transition n - π^* de N=N à 322 nm (263), 327 nm (197) et 323 nm (190)) et de RMN. L'adduit 33 ne peut être qu'un adduit inverse car le spectre de RMN ne montre aucun proton en α du groupe N=N.

Les pyrazolines 31 et 32 se ressemblent par leur instabilité thermique (décomposition dès 70°) en opposition avec 33

(*) en collaboration avec C. Berger Bull. Soc. chim. (sous presse)

stable jusque vers 170°. Ces propriétés indiquent, en accord avec toutes les données spectroscopiques, que les adduits 31 et 32 sont des pyrazolines normales, alors que 33 est un adduit inverse :



L'encombrement dans l'état de transition de Michael serait donc tellement grand pour 30 que l'addition se fait en sens contraire. Ce phénomène connaît quelques précédents (71) mais est néanmoins assez rare. Il a été récemment observé par Andrews et Day dans la cycloaddition du DAP avec les esters alléniques γ,γ-disubstitués 34 et 35 (53) :

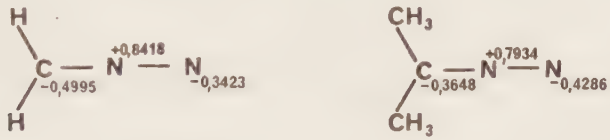
34 R=H , 35 R=CH_3

Le DAP donne donc probablement plus facilement des adduits inverses que les autres diazoalcanes. L'explication peut en être fournie par un plus grand encombrement stérique joint à une grande réactivité, mais peut-être aussi par la structure électronique du DAP. Les deux substituants électrodonneurs, en déstabilisant la forme limite A au profit de la forme limite B "dépolarisent" le DAP qui devient un dipole-1,3 relativement neutre, qui peut attaquer

presque indifféremment dans un sens ou dans l'autre :

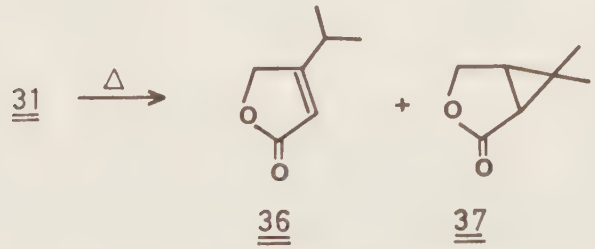
A B

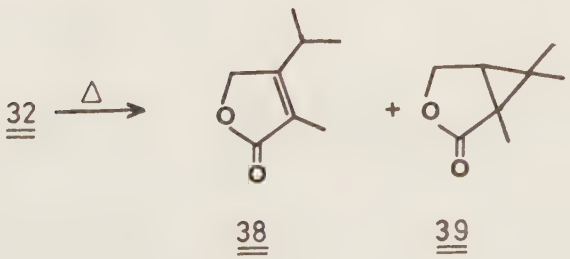
Des calculs effectués par Schuster et Polansky à partir de la théorie HMO donnent effectivement les densités de charges suivantes pour le diazométhane et le DAP (27) :



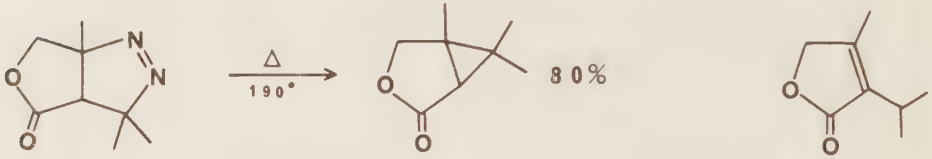
Décomposition thermique des pyrazolines.

Les pyrazolines 31 et 32, particulièrement sensibles à la chaleur, sont décomposées quantitativement en solution dans le benzène à 80°, en une heure. L'adduit 31 conduit à un mélange de 96 % d'isopropyl-3 buténolide 36 et 4 % de butyrolactone cyclopropanique 37 alors que l'adduit 32 donne 81 % de méthyl-2 isopropyl-3 buténolide 38 et 19 % de dérivé cyclopropanique 39 :





Par contre, l'adduit inverse 33 ne perd de l'azote que vers 180° en solution dans la décaline. Il se forme principalement le cyclopropane 40 à côté de quelques pourcents d'un produit qui pourrait être l'isopropyl-2 méthyl-3 buténolide 41 d'après son temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse :

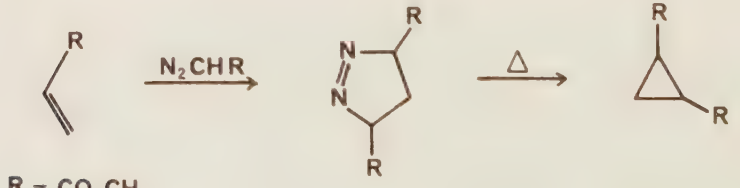


33 40 41

La structure des buténolides 36 et 38 ressort des spectres IR (γ-lactones insaturées) UV (esters conjugués) et de RMN (groupes isopropyles). Les dérivés cyclopropaniques sont identifiés par comparaison avec les produits d'irradiation (voir plus loin).

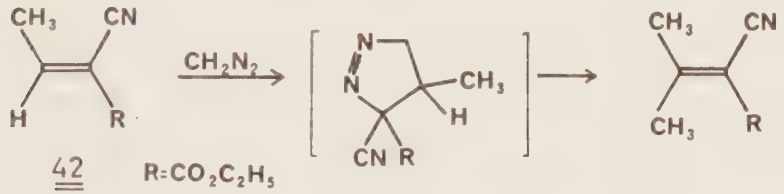
Les adduits normaux donnent donc principalement des oléfines par décomposition thermique. Ceci est commun à toutes les pyrazolines fragiles. Le mécanisme de la décomposition thermique semble donc lié à la stabilité des pyrazolines.

Les pyrazolines ne portant pas de groupe polaire (cétone, ester ou nitrile) sur le carbone en ∝ de l'azote, ne se décomposent que vers 170 à 250° en donnant principalement des cyclopropanes (72). La pyrazoline elle-même donne par exemple un mélange de 89 % de cyclopropane et de 11 % de propène. De même, les pyrazolines ayant deux groupes électroattracteurs sur les carbones en ∝ de l'azote de part et d'autre du groupe azo, sont relativement stables et donnent principalement des cyclopropanes (16) :



R = CO_2CH_3

Par contre, plus la disymétrie des substituants polaires est grande, plus les pyrazolines sont instables (73,74). C'est ainsi que l'oléfine trisubstituée 42, portant deux substituants électroattracteurs sur le même carbone, donne une pyrazoline tellement instable qu'il est impossible de l'isoler (21) :

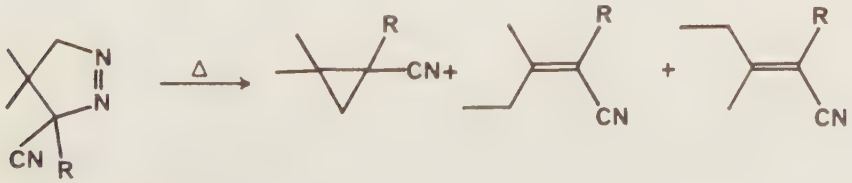


42 R=$CO_2C_2H_5$

Ces considérations portent à croire que la décomposition thermique des pyrazolines fragiles passe par un intermédiaire dipolaire, et que la pyrazoline est d'autant moins stable que cet intermédiaire l'est davantage:

R= CO_2CH_3 , $COCH_3$, CN

Une étude de McGreer, McDaniel et Vinje (74) est d'ailleurs convaincante; ces auteurs ont réussi à mettre en évidence des transpositions de type Wagner - Meerwein, caractéristiques des carbocations en décomposant des pyrazolines totalement substituées en 4, comme par exemple la pyrazoline 43 :



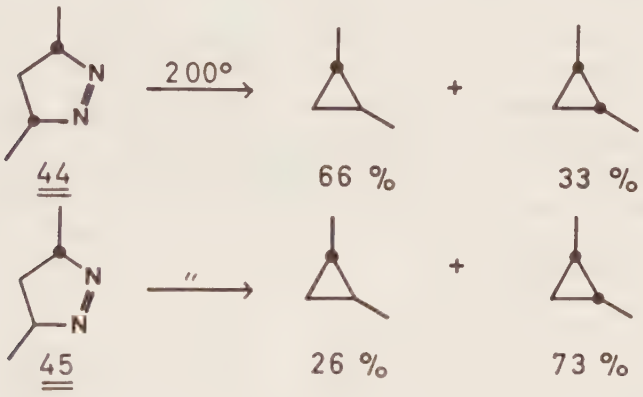
43 R CO_2CH_3

Ce type de pyrazoline très peu stable, se décompose à une température proche de la température ambiante avec un effet de solvant très net : la durée de demi-vie à 53° passe par exemple de 23 minutes dans l'oxyde de n-butyle à 13 minutes dans le nitrobenzène et à une valeur non mesurable dans le formamide. Cette influence de la polarité du milieu parle également en faveur d'une décomposition ionique. Reparquons que ces pyrazolines deviennent encore plus instables s'il reste un hydrogène en 4. La décomposition ionique conduit alors, par simple migration d'hydrure, à des oléfines sans nécessiter de transposition de Wagner - Meerwein. Dans ce cas, l'instabilité est particulièrement justifiée par un mécanisme de type concerté où la migration d'hydrure se fait en même temps que le départ d'azote.

La situation est toute différente pour les pyrazolines ne possédant aucun groupe polaire. Leur décomposition en phase gazeuse passe probablement par un "diradical" singulet comme l'ont montré Crawford et Mishra (72). Cet intermédiaire peut conduire à des oléfines ou à des cyclopropanes avec une préférence très nette pour ces derniers.

Ces auteurs décrivent le mécanisme de la décomposition thermique de la façon suivante : la pyrazoline, qui n'est pas plane, mais légèrement gauche, prend une allure fortement pliée dans l'état de transition où les liaisons C-N ont subi une élongation en même temps que la liaison N=N est devenue plus courte (1,25Å dans N=N; 1,09Å dans N≡N). La rupture simultanée des liaisons C-N se fait avec rehybridation sp^2 des carbones C_3 et C_5 et formation d'une molécule d'azote qui s'éloigne presque perpendiculairement au plan formé par C_3C_4 et C_5. Les liaisons σ qui partent des carbones C_3 et C_5, devenus les carbones C_1 et C_3 du diradical formé sont alors toutes dans un même plan. L'intermédiaire ainsi obtenu est le triméthylène. Dans son premier état singulet, sa cyclisation en cyclopropane doit avoir une préférence pour le mécanisme conrotatoire puisque ses deux electrons π seraient dans une orbitale antisymétrique (75). Ceci expli-

que le renversement de stéréochimie observé par exemple dans la décomposition des cis et trans diméthyl-3,5 pyrazolines 44 et 45 :



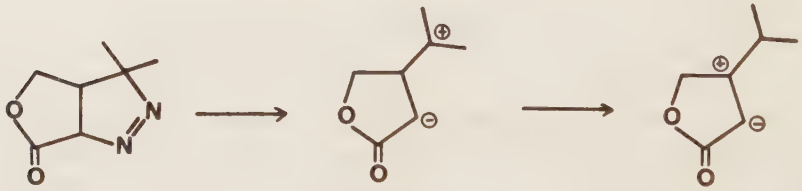
Remarquons que la préférence pour un mécanisme conrotatoire ne doit pas être très marquée puisque la décomposition thermique à 170° du diaza-2,3 bicyclo (2.2.1) heptène-2 conduit uniquement au bicyclo (2.1.0)pentane (76) par une cyclisation qui ne peut être que disrotatoire.

Il n'y a donc probablement pas un mécanisme unique de décomposition thermique des pyrazolines, mais au moins deux qui dépendent de la structure des pyrazolines. La ligne de démarcation entre les deux mécanismes n'est sans doute pas nette avec passage progressif de l'un à l'autre selon la structure et le milieu réactionnel. La continuité entre les deux mécanismes est d'autant plus probable que le singulet triméthylène peut être considéré comme une forme mésomère des ions dipolaires :

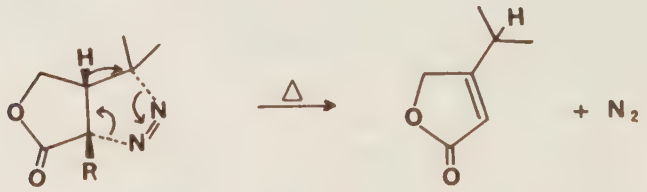
Il en va de même de la stéréosélectivité. Plus les pyrazolines sont stables, plus la stéréochimie des produits obtenus dépend de la stéréochimie de départ avec toutefois l'inversion signalée. Par contre, on note une absence totale de stéréosélecti -

vité dans la décomposition des pyrazolines "polarisées", peu stables (19). Cela correspond bien à des intermédiaires réactionnels différents comme le singulet triméthylène, où la libre rotation est empêchée par une certaine interaction 1,3 (*) et les ions dipolaires, où la libre rotation ne dépend que de la durée de vie, elle-même proportionnelle à la stabilité.

Les pyrazolines obtenues par cycloaddition du DAP dans le sens de Michael avec les oléfines très électrophiles, vont être peu stables, car ici l'intermédiaire dipolaire est doublement stabilisé : la charge négative se trouve non seulement en α d'un substituant électroattracteur, mais la charge positive est formée par un carbocation tertiaire :



Par ailleurs une migration concertée d'hydrure est également très facile avec les pyrazolines 31 et 32 car l'hydrogène qui migre peut être placé en trans antiparallèle des liaisons C-N sans introduire de tension dans le système :

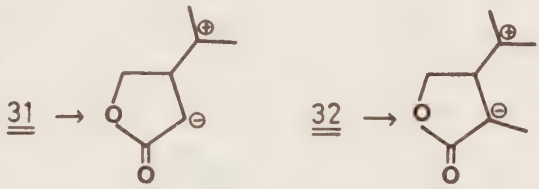


(*) Le singulet triméthylène n'est pas, à proprement parler un diradical comme par exemple les diradicaux 1,4 (77), mais en quelque sorte un "cyclopropane" très ouvert, dont le troisième côté serait une sorte de liaison π . Sa durée de vie doit être très courte.

McGreer et Wu ont récemment démontré une telle participation de l'hydrogène "transoïde" en -4 dans la pyrolyse des carbométhoxy-3 alcoyl-4 pyrazolines (78).

Les adduits inverses du DAP sont au contraire des pyrazolines assez stables, car la forme dipolaire de décomposition n'est pas particulièrement favorisée.

On peut tenter d'expliquer la plus grande proportion de cyclopropane formé dans la décomposition de 32 par rapport à 31 par une certaine déstabilisation de l'intermédiaire dipolaire, due au groupe méthyle supplémentaire :



La pyrolyse apparaît donc comme une méthode peu intéressante quand on veut synthétiser des cyclopropanes à partir de pyrazolines obtenues par cycloaddition 1,3 dipolaire de diazoalcanes, surtout secondaires, avec des oléfines électrophiles.

Décomposition photochimique des pyrazolines.

Les pyrazolines 31-33 sont irradiées en solution dans le benzène. Les longueurs d'onde utilisées sont supérieures à 300 nm. Le rendement global est toujours quantitatif.

Les pyrazolines 31 et 32 conduisent, après élimination d'une mole d'azote, à des mélanges contenant respectivement :
- 2 % de buténolide 28, 59 % de butyrolactone cyclopropanique 37 et 38 % d'isopropyl-3 buténolide 36.
- 16 % de méthyl-2 buténolide 29, 62 % de méthylbutyrolactone cyclopropanique 39 et 21 % de méthyl-2 isopropylbuténolide 38.

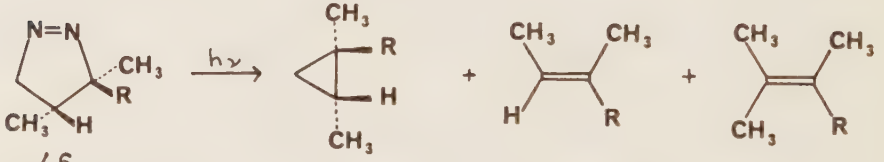
La pyrazoline 33 donne principalement le produit cyclopropanique 40.

31 $\xrightarrow{h\nu}$ 59 % 37 + 38 % 36 + 2 % 28

32 $\longrightarrow$ 62 % 39 + 21 % 38 + 16 % 29

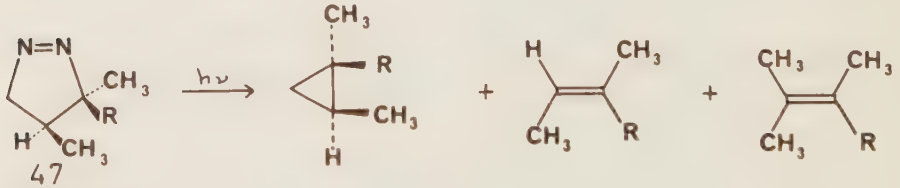
33 $\longrightarrow$ 85 % 40

La proportion de cyclopropanes formés est devenue assez importante pour rendre la méthode intéressante du point de vue préparatif. Néanmoins, les quantités d'oléfines présentes sont encore appréciables pour 31 et 32. La formation des buténolides 28 et 29 est assez inattendue. Il s'agit, d'un point de vue formel, d'une réaction de cycloélimination 1,3-dipolaire, puisque l'on retrouve les buténolides qui ont servi à préparer les pyrazolines correspondantes. Ce phénomène a déjà été signalé par Rinehart et Van Auken lors de la décomposition photochimique des pyrazolines 46 et 47 (31) :



46
R = CO_2CH_3 73% 20% 3%

Les proportions indiquées ne sont cependant pas à comparer directement avec les distributions que nous avons observées, car ces auteurs ont travaillé dans le quartz, transparent jusque vers 180 nm. Les résultats obtenus sont d'ailleurs, de ce fait, peu reproductibles quantitativement (19). Leurs résultats sont particulièrement intéressants parce qu'ils montrent non seulement la stéréosélectivité de la formation des cyclopropanes, mais également celle de la cyclo-élimination :



47
R = CO_2CH_3 87 % 4 % 7 %

Le fait que ces cyclo-éliminations ne se produisent que lors des photolyses et non pendant les pyrolyses est également intéressant. La formation simultanée des cyclopropanes et des

oléfines de cycloélimination semble indiquer un intermédiaire réactionnel commun, différent de celui qui intervient dans la pyrolyse. Il peut s'agir d'un diradical singulet analogue à celui postulé dans la décomposition thermique des pyrazolines non polarisées, mais dans un état vibrationnel bien plus élevé. L'excès d'énergie libérée dans la réaction photochimique doit en tout cas être considérable pour pouvoir rompre une liaison C-C. Cette énergie est sans doute rarement disponible en excédent dans les réactions qui produisent le diradical 1,3, expliquant la rareté de ce phénomène de rupture, par comparaison avec le comportement classique des diradicaux 1,4 (79) où l'énergie nécessaire est vraisemblablement très faible :

L'excès d'énergie présente peut expliquer l'origine des autres oléfines qui seraient alors des produits d'ouverture de cyclopropanes "chauds", c'est à dire dans un état vibrationnel élevé au moment de leur formation. La formation de ces oléfines est probablement plutôt à mettre au compte d'une migration d'hydrogène radicalaire (énergétiquement assez proche de la coupure rétrocarbénique observée) car l'ouverture de cyclopropanes "chauds" serait avant tout décelée par l'isomérisation cis - trans (80) rendant ce type de réaction non stéréospécifique, ce qui est contraire aux observations de Rinehart et Van Auken (19,31).

Pour plusieurs raisons, il ne semble pas qu'un intermédiaire triplet, c'est à dire un véritable diradical, intervienne ici. D'abord l'irradiation de l'adduit 31 donne sensiblement les mêmes proportions des produits 28, 36 et 37, en présence ou en absence d'oxygène, de même qu'en présence de pipérylène. Or, on sait qu'un intermédiaire triplet est facilement désactivé par le pipérylène (81) ou par l'oxygène, qui est lui-même un triplet dans son état fondamental.

Ensuite, nos essais de décomposition photochimique sensibilisée par la benzophénone donnent des résultats différents de ceux-ci (voir plus loin).

Enfin, la stéréosélectivité observée par Rinehart et Van Auken, est uniquement compatible avec un intermédiaire singulet à très courte durée de vie, mais non avec un triplet pouvant subir la libre rota-

tion avant l'inversion de spin (82).
Remarquons à ce sujet que cette stéréosélectivité s'explique le plus facilement par un mécanisme disrotatoire de "rappel", c'est à dire, de sens contraire au sens de la rotation qu'a nécessité le départ d'azote :

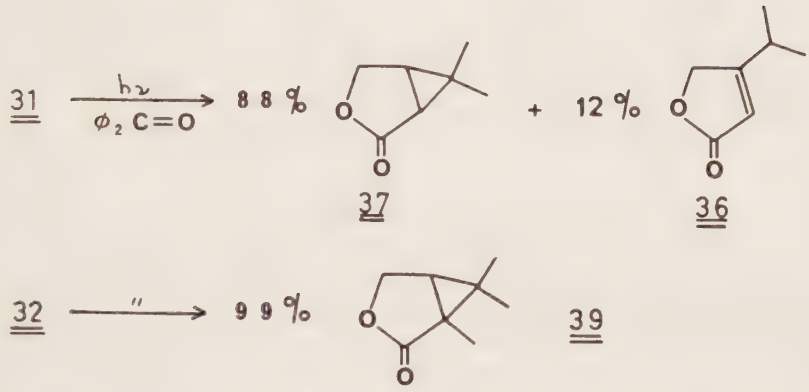
La symétrie d'orbitale serait inverse de celle décrite par Crawford et Mishra pour le singulet thermique. En effet, si le mécanisme conrotatoire préféré par l'intermédiaire thermique conduit au renversement de configuration en -3 et -5 observé, quel que soit le sens de rotation, il n'en est plus de même pour la configuration en -3 et -4 que l'on peut inverser ou conserver selon que l'on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre ou dans le sens contraire. Le fait que les électrons π soient dans des orbitales de symétrie différente suivant la formation thermique ou photochimique du diradical n'a rien de choquant à priori. En effet, les règles de Woodward et Hoffmann (11) sont basées sur la différence de symétrie d'orbitale selon qu'une réaction électrocyclique soit thermique ou photochimique. On ne peut cependant parler vraiment de réaction électrocyclique ici.

Décomposition photochimique sensibilisée des pyrazolines.

La décomposition photochimique directe, peu sensible à la présence d'oxygène ou de pipérylène, passe vraisemblablement par un intermédiaire dans l'état singulet. Le passage par un état triplet pouvait changer le cours de la réaction. La benzophénone est sans doute le sensibilisateur le plus utilisé dans ce but, avec un rendement quantique en triplet proche de 0,99 et une énergie de triplet de 69 Kcal/mole (83).

Les cyclopropanes sont maintenant formés presque exclusivement : la pyrazoline 31 donne un mélange d'au moins 88 % de butyrolactone cyclopropanique 37, à côté d'environ 12 % de buténolide 36, tandis que la pyrazoline 32 donne exclusivement, avec un rendement

quantitatif, le cyclopropane 39 :

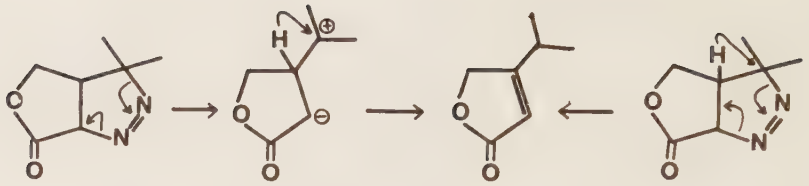


Les spectres IR (γ-lactone saturée : 1775 cm^{-1}) et de RMN confirment la structure cyclopropanique des produits 37 et 39 ainsi que du produit 40 obtenu lors de la photolyse directe de l'adduit 33.

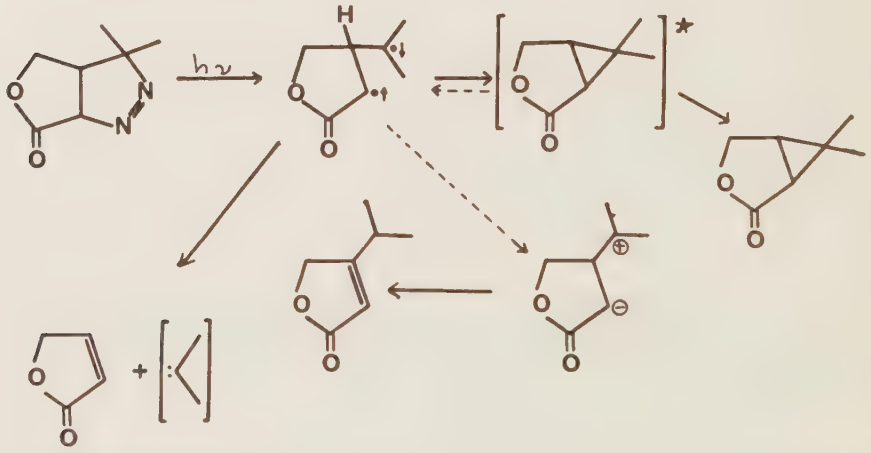
Les oléfines de cycloélimination qui étaient obtenues par irradiation directe, ont totalement disparu. Le diradical intermédiaire est ici dans l'état triplet. Or, on sait qu'une molécule excitée est bien plus stable dans l'état triplet que dans l'état singulet. Les calculs faits par Simmons pour le diradical triméthylène confirment cette règle générale (84). Ceci explique l'absence de produits de cycloélimination, ainsi que la forte proportion de cyclopropanes isolés. L'excès d'énergie présente lors de la formation de ces derniers, tombe probablement à une valeur assez faible, entièrement dissipée par collision avec le milieu réactionnel.
La photolyse sensibilisée par la benzophénone permet donc de décomposer les pyrazolines en dérivés cyclopropaniques avec les rendements les plus élevés.

En résumé, les résultats obtenus par les trois procédés de décomposition peuvent être interprétés par trois mécanismes différents a, b et c.

a) La décomposition thermique des pyrazolines polarisées, en solution, conduit soit directement à une oléfine par un mécanisme concerté, soit à un intermédiaire dipolaire qui tend à se stabiliser par migration d'hydrure en donnant également une oléfine.

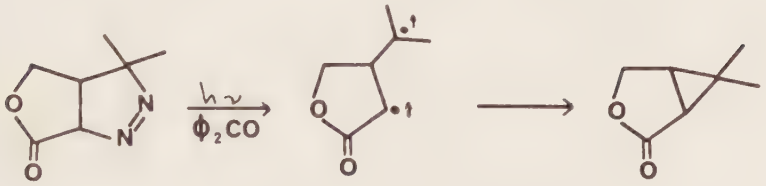


b) L'irradiation directe des pyrazolines donne naissance à un triméthylène singulet mésomère des formes dipolaires, mais de haut niveau énergétique, dont les électrons célibataires sont vraisemblablement en interaction. Cet intermédiaire, très riche en énergie, donne des cyclopropanes "chauds", mais il peut également se stabiliser par coupure rétrocarbénique ou migration radicalaire d'hydrogène avec formation directe d'oléfines. Le triméthylène singulet peut aussi, après désactivation, conduire à la forme dipolaire précédente.



c) L'irradiation sensibilisée par la benzophénone donne presque exclusivement des cyclopropanes, avec d'excellents rendements. L'intermédiaire est ici un diradical dans l'état triplet, bien plus stable que le triméthylène singulet, et qui n'est plus

mésomère d'une forme dipolaire.



La migration d'un hydrogène radicalaire est moins probable ici, car elle donnerait naissance à une oléfine elle-même dans un état triplet, donc excité.

Il serait intéressant de connaître les conséquences stéréochimiques de l'irradiation des pyrazolines en présence de benzophénone. En effet, les réactions qui passent par l'intermédiaire de triplets ne sont en général pas stéréospécifiques, car la durée de vie d'un diradical dans l'état triplet, c'est à dire un véritable diradical, est assez longue pour permettre la libre rotation (82).

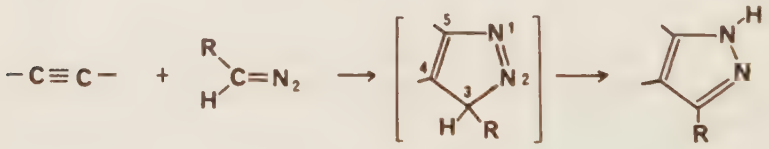
En conclusion, on peut affirmer que la décomposition photochimique sensibilisée est la meilleure méthode de synthèse des cyclopropanes à partir des Δ^1-pyrazolines, du moins tant que l'aspect stéréochimique de la réaction n'intervient pas. Cette méthode doit être particulièrement adaptée à la synthèse des dérivés cyclopropaniques polycycliques très tendus, puisque l'intermédiaire triplet ne semble pas posséder un excédent d'énergie incompatible avec la fragilité de tels systèmes.

CHAPITRE II

Cycloadditions 1,3-dipolaires du diazo-2 propane avec les acétyléniques électrophiles.

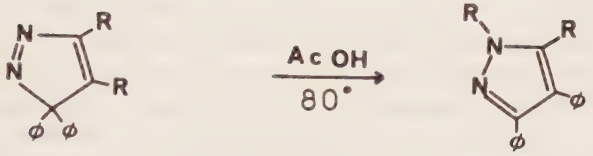
Les acétyléniques sont connus pour être, à substituants égaux, plus électrophiles que les oléfines. Aussi, leur réactivité vis-à-vis des diazoalcanes est-elle reconnue depuis longtemps comme étant supérieure à celle des oléfines (85).

La majorité de ces réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire conduisent à des pyrazoles puisqu'en général on part de diazoalcanes primaires (86) :



Les pyrazoles ayant des propriétés aromatiques (4 électrons π + 2 électrons p de l'azote) sont beaucoup plus stables que les pyrazolénines, ce qui explique cette prototropie spontanée.

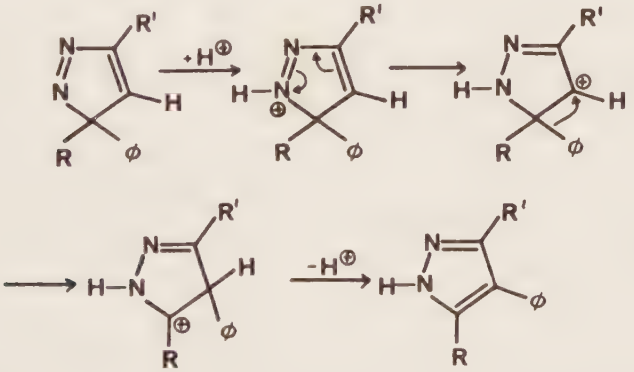
Les réactions effectuées avec les diazoalcanes secondaires conduisent à des pyrazolénines, mais celles-ci sont souvent peu stables, et donnent lieu à diverses transpositions. C'est ainsi que la pyrazolénine 48 obtenue à partir du diphényldiazométhane s'isomérise sous l'action des acides en donnant le pyrazole 49 (87) :



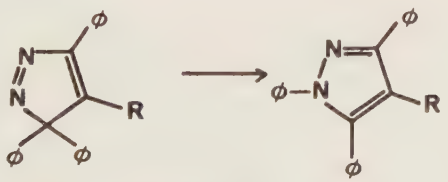
48 R = CO_2CH_3 49

Cette transposition est particulièrement facile si le substituant en -4 est l'hydrogène.

Les mécanismes proposés par Hüttel, Franke, Martin et Riedl (88) sont fondés sur l'étude des aptitudes migratrices des substituants en -3 (~Wagner - Meerwein) :



A côté de ces transpositions catalysées par les acides, il existe encore une transposition purement thermique qui permet par exemple de passer de la pyrazolénine 50 au pyrazole 51 :

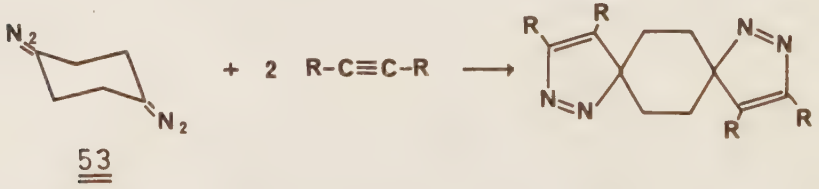


50 R = CO_2CH_3 51

Ces premiers travaux montrent qu'il y a peu d'espoir de transformer par voie thermique une pyrazolénine en cyclopropène avec départ d'azote, comme l'analogie avec les pyrazolines pourrait le suggérer (85). De toute façon, la plus grande instabilité des cyclopropènes aurait amené des complications.

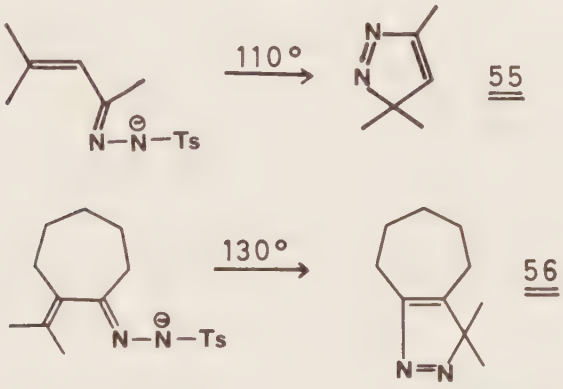
Quelques rares diazoalcanes secondaires sans substituant aromatique ont été également utilisés. Diels et König décrivent la réaction de la diazo-2 butanone-3 avec l'acétylène-dicarboxylate de méthyle qui donne la pyrazolénine 52 (89) :

Heyns et Heins observent deux additions dipolaires en partant du bis-diazoalcane 53 (90) :



Récemment, Day et Whiting ont préparé quelques pyrazolénines du type 54 à partir du DAP (52) :

Les acétyléniques utilisés par ces auteurs sont peu réactifs, car les substituants sont des donneurs d'électrons. Rappelons que ce travail n'avait pas pour origine l'étude des cycloadditions avec des acétyléniques en général, mais la synthèse de certains produits naturels, ce qui a conditionné le choix des réactifs utilisés.
Ces pyrazolénines sans substituant aromatique en -3 semblent thermiquement plus stables. Ainsi Closs et Böll ont pu préparer par une réaction thermique les pyrazolénines 55 et 56 respectivement distillables sans décomposition à 148° et 225° (91) :

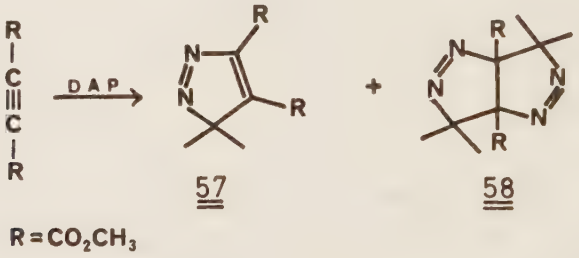


Cycloadditions 1,3-dipolaires doubles.

Nous avons fait réagir le DAP avec une série d'acétyléniques très électrophiles, d'une part dans le but d'essayer de réaliser une synthèse de cyclopropènes électrophiles (voir chap. III) et d'autre part parce que cela amenait des conditions extrêmes de réactivité : le DAP est probablement un des diazoalcanes les plus réactifs qui soient et l'acétylène-dicarboxylate de méthyle est le meilleur dipolarophile signalé à ce jour (20).

L'extrême affinité réciproque des réactifs mis en présence nous a ainsi permis d'observer un phénomène qui n'a jamais été signalé auparavant à notre connaissance, à savoir la double cycloaddition 1,3-dipolaire d'un diazoalcane sur une triple liaison.

L'acétylène-dicarboxylate de méthyle réagit extrêmement rapidement avec le DAP, même à -78°. La décoloration de la solution rouge de diazoalcane est instantanée. La réaction est si exotherme que l'éther qui sert de solvant peut facilement être amené à reflux, si on ne refroidit pas immédiatement le mélange réactionnel. Deux équivalents de DAP sont consommés par mole d'ester acétylénique. Un excès de DAP conduit donc uniquement à l'adduit double 58, mais un excès d'acétylène-dicarboxylate de méthyle conduit toujours à un mélange de mono-adduit 57 et de bis-adduit 58, même en travaillant à -78° :

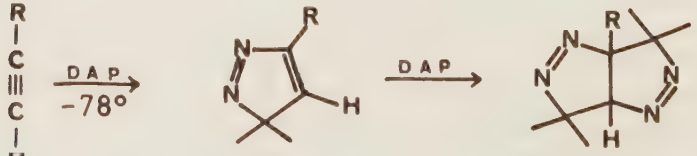


57 58

$R = CO_2CH_3$

Il est donc facile, dans ce premier cas étudié, de préparer l'adduit double, mais assez difficile par contre, d'isoler le mono-adduit, qui est, de plus, un liquide peu stable, très soluble dans le milieu réactionnel.

Nous avons également réussi à préparer les adduits doubles 60 et 62 du propiolate de méthyle et de la méthyléthinylcétone :



59 $R = CO_2CH_3$ 60

61 $R = COCH_3$ 62

Ces deux derniers cas sont particulièrement intéressants du point de vue préparatif, car les pyrazolénines 59 et 61 sont faciles à isoler, étant bien cristallisées et très peu solubles dans le milieu réactionnel à -78°. De même, les bis-pyrazolines 60 et 62 sont facilement obtenues avec un excès de DAP, soit directement à partir des acétyléniques, soit à partir des pyrazolénines déjà isolées.
Les structures des adduits sont clairement montrées par les spectres IR, UV et surtout de RMN.
Les mono-adduits 57, 59 et 61 sont des pyrazolénines (bande caractéristique entre 1605 et 1630 cm^{-1})

λ max 57 : 358 nm (168) et 244 nm (4450);
59 : 349 nm (135) et 236 nm (3200).

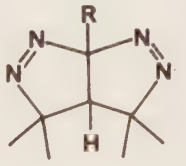
Les bis-adduits 58, 60 et 62 sont des pyrazolines (ν(N=N) vers 1550 cm^{-1})

λ max 58 : 328 nm (237); 60 : 327 nm (364); 62 : 326 nm (360).

La cycloaddition du DAP avec les pyrazolénines 57, 59 et 61 se fait de telle sorte que l'état de transition soit le moins encombré possible, conduisant aux bis-pyrazolines 58, 60 et 62, et non aux formes 63 et 64, également possibles à priori, surtout en ce qui concerne 64 :

R = C O_2 CH_3

63



R = C O_2 CH_3 , $COCH_3$

64

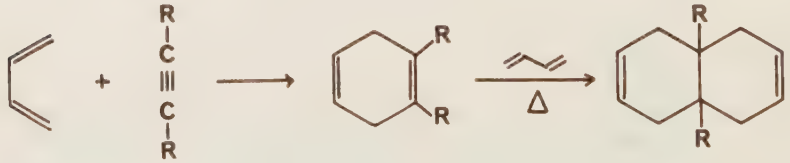
Les spectres de RMN indiquent de ce fait 4 singulets dûs aux groupes C-CH_3 pour les bis-adduits 60 et 62 alors qu'il n'y aurait vraisemblablement que deux singulets de 6 protons chacun pour la structure 64. La présence du signal d'un proton sur un carbone en α du groupe azo est seulement compatible avec les formes 60 et 62

Les cycloadditions avec les pyrazolénines 59 et 61 sont de nouveaux exemples d'additions se faisant dans le sens "anti-Michael". Il apparaît maintenant clairement que cela est la

règle avec le DAP dès qu'il y a encombrement stérique. La vitesse de réaction de l'addition inverse est assez faible comparée à celle de la première addition. C'est pourquoi les mono-adduits 59 et 61 sont faciles à préparer, avec d'excellents rendements, en travaillant à basse température, alors que l'acétylène-dicarboxylate de méthyle en excès conduit toujours à un mélange de mono-et de bis-adduit.

La cycloaddition 1,3-dipolaire double entre un diazoalcane et une triple liaison n'a jusqu'ici jamais été observée parce que les substrats utilisés étaient moins réactifs que les nôtres, et surtout parce qu'en général la réaction s'arrête au stade pyrazole. Or, ces derniers réagissent bien moins bien avec les diazoalcanes que les pyrazolénines. En effet, les pyrazolénines ont les mêmes propriétés électrophiles que les acétyléniques de départ, du moins avec la diminution de réactivité qu'implique le passage d'une triple liaison à une double liaison, mais avec une certaine énergie de tension en plus. Par contre, les pyrazoles sont aromatiques et l'on sait que les diazoalcanes n'attaquent pas les noyaux aromatiques par cycloaddition 1,3-dipolaire.

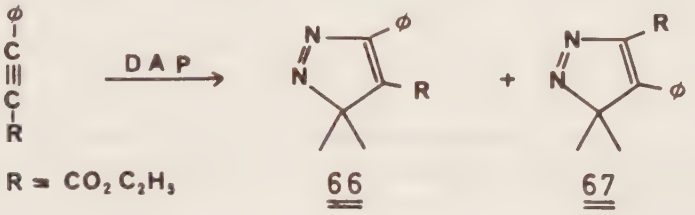
L'analogue de cette double cycloaddition est par contre connue depuis longtemps dans le domaine des cycloadditions 1,4, parce qu'ici l'aromatisation intermédiaire n'est pas à craindre. Ainsi le butadiène-1,3 et l'acétylène-dicarboxylate de méthyle conduisent au bicyclo (4.4.0) décadiène 65 :



R = CO_2CH_3 65

Cycloaddition avec le phénylpropiolate d'éthyle.

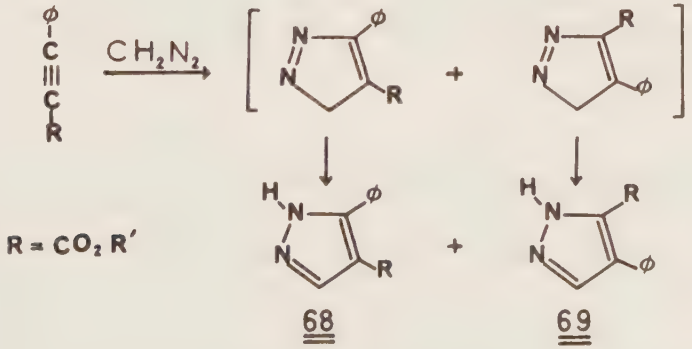
Le phénylpropiolate d'éthyle donne également deux adduits avec le DAP. Mais il s'agit ici de deux mono-adduits A et B formés dans les proportions 7 à 3 :



66 67

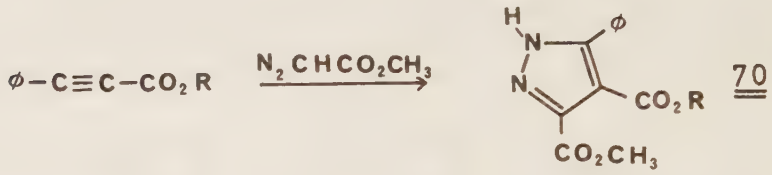
Les deux adduits sont des pyrazolénines comme le montrent les spectres IR (bande caractéristique entre 1590 et 1630 cm^{-1}) et UV (λ max A: 299 nm (6200) et 233 nm (11800); B : 290 nm (4900). On ne peut malheureusement attribuer les structures 66 ou 67 ni à partir de ces données, ni à partir des spectres RMN, qui se ressemblent trop.

Des résultats analogues ont été signalés par Von Auwers et Ungemach qui isolent les pyrazoles 68 et 69 lors de la réaction de cet ester acétylénique avec le diazométhane (92) :

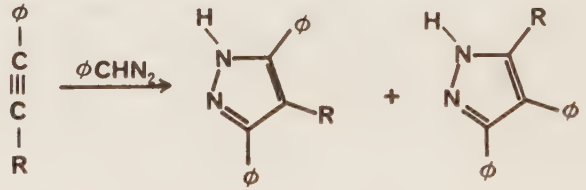


68 69

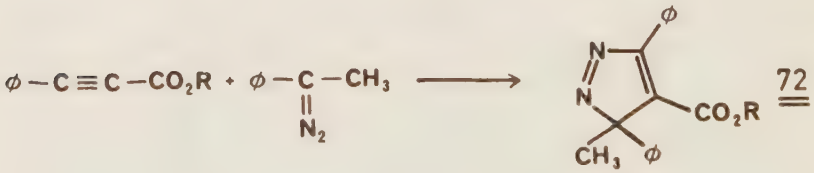
Avec le diazoacétate de méthyle, le produit prédominant 70 correspond à l'attaque "anti-Michael" (92) :



D'après d'autres auteurs, le phényldiazométhane donne pareillement un mélange contenant plus de 70 % du produit "anti-Michael" 71 (93) :



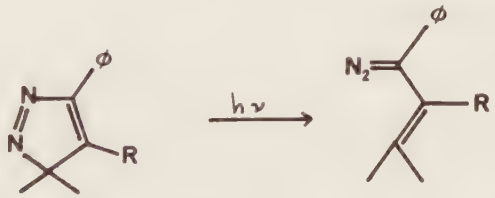
Ces auteurs mettent ce comportement au compte de l'encombrement stérique, et donnent pour argument le fait que le méthylphényldiazométhane conduit exclusivement à l'adduit "anti-Michael" 72 :



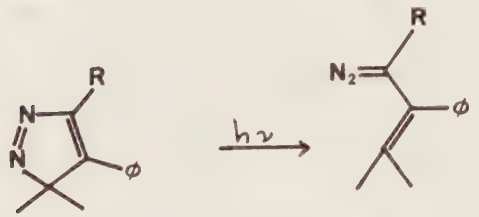
La structure de nos adduits semble pouvoir être déduite de ces considérations. Dans tous les exemples signalés jusqu'ici, le produit principal est toujours l'adduit inverse. Le DAP, qui est

très sensible à l'encombrement stérique, et moins sensible à la polarité des liaisons multiples que les autres diazoalcanes, devrait montrer une préférence marquée pour le sens "anti-Michael". L'adduit A, formé en plus grande quantité, aurait donc la structure 66, tandis que le produit mineur B correspondrait à la forme 67.

Un argument supplémentaire peut être trouvé dans le fait que le produit A se colore rapidement en rouge violacé par décomposition à la lumière, alors que le produit B reste jaune. On sait que les pyrazolénines s'ouvrent en dérivés diazoïques sous l'influence de la lumière (94) ; par conséquent les pyrazolénines 66 et 67 devraient conduire aux dérivés diazoïques 73 et 74. Or, la structure 73 devrait être rouge par analogie avec le phényldiazométhane, alors que 74, analogue au diazoacétate d'éthyle devrait être jaune.



66 R= $CO_2C_2H_5$ 73



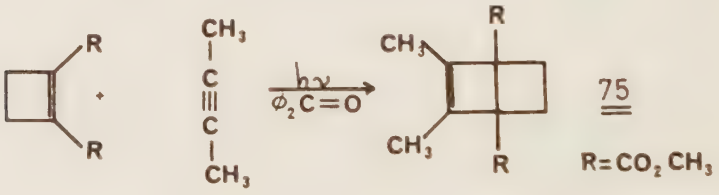
67 74

CHAPITRE III

Synthèse d'un cyclopropène électrophile et d'un bicyclobutane à partir des adduits simple et double du DAP avec les acétyléniques.

Cyclopropènes électrophiles.

Dans le cadre de nos recherches sur le système bicyclo (2.1.0) penténique (*), nous avons pensé pouvoir utiliser une réaction de cycloaddition photochimique décrite par Seebach pour la synthèse du bicyclo (2.2.0) hexène 75 (95) :

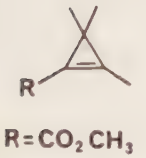


Ce type de réaction est un des seuls qui permettent d'isoler des dérivés très tendus pouvant donner facilement lieu à une isomérisation de valence.

Cette réaction n'est cependant pas directement applicable à la synthèse d'un bicyclo (2.1.0) pentène, car les cyclopropènes électrophiles nécessaires font défaut. En effet, les cyclopropénones ne donnent pas lieu à des additions photochimiques, car

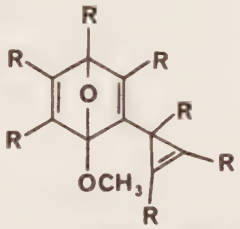
(*) voir 2me. thèse

elles perdent de l'oxyde de carbone sous l'action de la lumière, en donnant des acétyléniques (96), et les trois cyclopropènes électrophiles connus qui ne soient pas des cyclopropénones, 76, 77 et 78, ne se prêtent pas à cette synthèse :



76

77



78

Le cyclopropène 76 est obtenu en 4 étapes avec un rendement global de 9 % à partir de l'oxyde de mésityle (97). Il est peu stable, et probablement pas assez électrophile pour attaquer photochimiquement le butyne-2. Le second produit 77 est le seul cyclopropène électrophile obtenu à partir d'une pyrazolénine (98). Malheureusement, la réaction photochimique dans le butyne-2 est très complexe : il se forme de nombreux produits tous difficiles à identifier à cause de la simplicité des spectres de RMN (signaux aromatiques). De plus, il semble que les noyaux aromatiques participent souvent à la réaction photochimique. Le troisième cyclopropène 78 est un tétramère de l'acétylène-dicarboxylate de méthyle (99). Il n'est pas stable photochimiquement, possède d'autres sites d'attaque et donnerait également des produits difficiles à identifier.

Une synthèse de cyclopropènes électrophiles de structure aussi simple que possible fait donc défaut.

La synthèse de tels cyclopropènes est difficile, car ceux-ci sont peu stables, surtout si la molécule est petite. Les réactions d'élimination thermique sont inadéquates ici. La pyrolyse de l'acétate 79 ne conduit pas au cyclopropène attendu (100) :

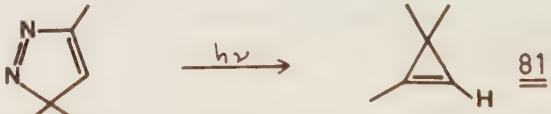
Il en va de même de la réaction d'élimination ionique de HBr à partir du dérivé bromé 80 qui est suivie d'une réaction d'addition (101) :

80

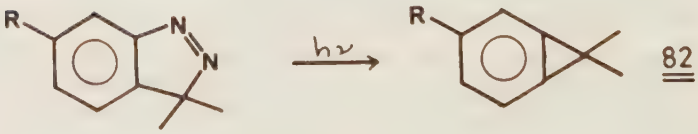
L'addition de carbènes sur les acétyléniques électrophiles est difficile à priori, puisque les carbènes se comportent eux-mêmes en électrophiles. Le réactif de Simmons et Smith a permis de transformer l'acide stéarolique en acide sterculique (102), mais ne semble pas trouver d'autres applications dans la synthèse des cyclopropènes (103).

Seules peuvent convenir les réactions où le cyclopropène est formé à relativement basse température dans un milieu avec lequel il ne peut pas réagir. La synthèse photochimique à partir de pyrazolénines pourrait de ce fait convenir.

Ce dernier type de réaction a déjà conduit à des alcoylcyclopropènes comme 81 (91, 94) et a permis la synthèse du premier benzocyclopropène 82 (104) :



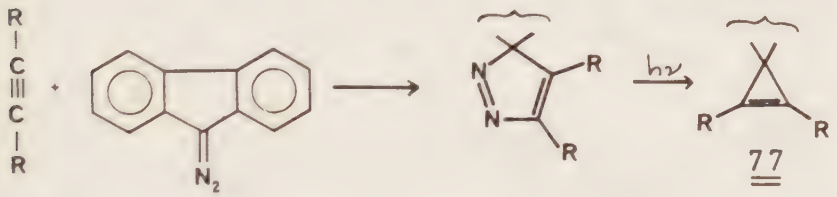
81



82

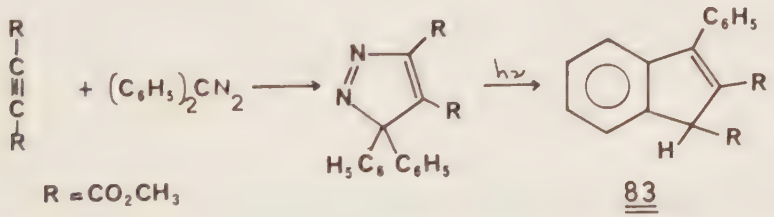
Comme nous l'avons déjà signalé, un seul cyclopropène électrophile a pu être préparé jusqu'ici par photolyse d'une pyrazolénine. Cette dernière, contrairement aux deux exemples précédents

provenait directement de la cycloaddition 1,3-dipolaire d'un diazoalcane secondaire avec un acétylénique (87b, 98) :



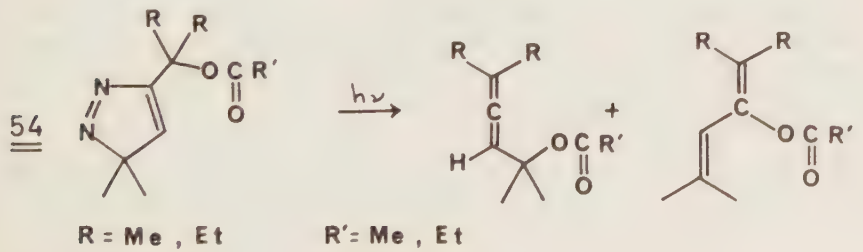
77

La synthèse de cyclopropènes par photolyse de pyrazolénines obtenues par cycloaddition 1,3-dipolaire, a donc été très peu utilisée. Cela provient vraisemblablement des nombreuses complications possibles. Par exemple, le remplacement du diazofluorène par le diphényldiazométhane, dans le dernier exemple, donne une pyrazolénine qui ne conduit plus à un cyclopropène, mais au dérivé de l'indène 83 (98) :



83

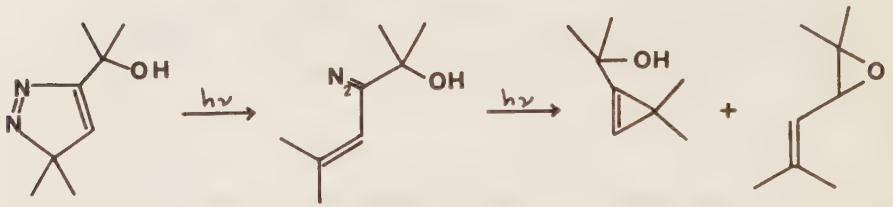
De même Day et Whiting n'ont obtenu qu'un mélange d'alléniques et de diènes conjugués, en irradiant quelques pyrazolénines du type de 54, provenant de la cycloaddition du DAP avec des esters d'alcools acétyléniques (52) :



54

R = Me , Et R'= Me , Et

De faibles changements peuvent influencer le cours de la réaction : ces auteurs obtiennent à nouveau un cyclopropène à côté d'un peu d'époxyde à partir de la pyrazolénine 84 dérivant de l'alcool acétylénique lui-même :

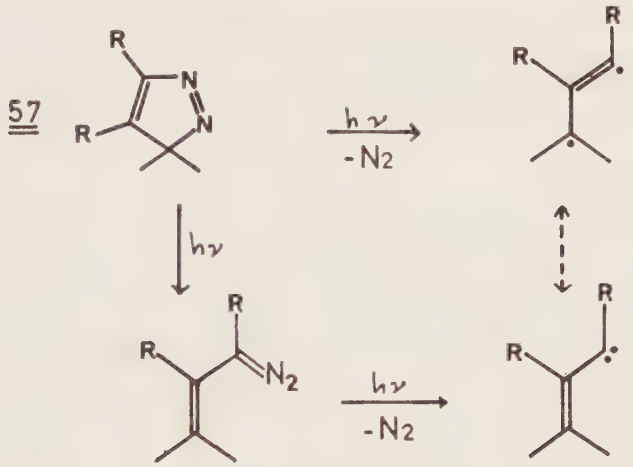


84 85

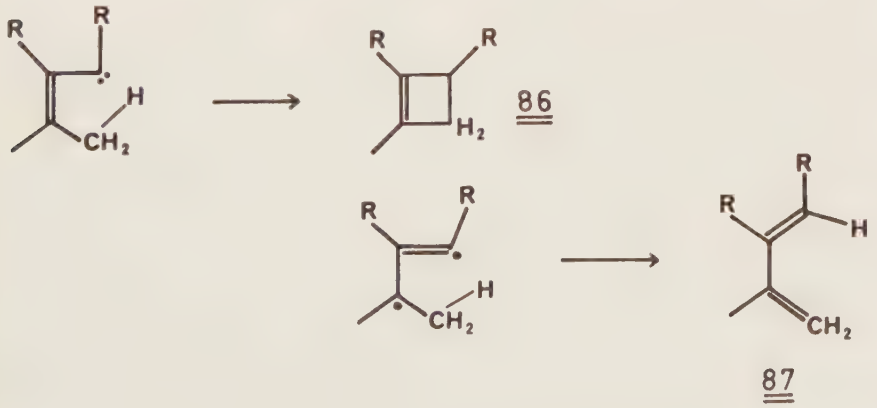
Dans ce dernier travail le passage par l'intermédiaire diazoïque 85, du même type que ceux déjà signalés par Closs et Böll (94) est mis en évidence.

Synthèse du diméthyl-3,3 carbométhoxy-cyclopropène.

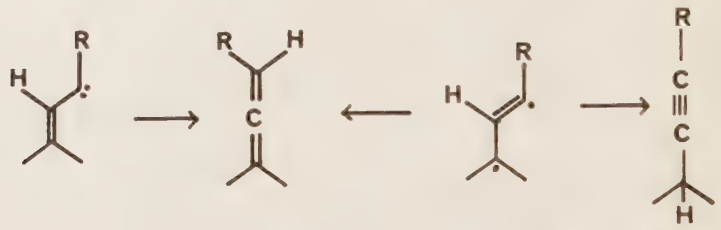
Nous avons montré au chapitre précédent que les pyrazolénines, qui pouvaient conduire par synthèse photochimique à des cyclopropènes, sont facilement obtenues à partir du DAP et des acétyléniques électrophiles. Il reste à savoir si la photolyse va conduire au cyclopropène ou, au contraire, à des produits transposés plus stables. A priori, plusieurs réactions sont possibles. La pyrazolénine 57 conduira soit directement au diradical-1,3, soit, en deux étapes, au carbène; ce dernier pouvant lui-même donner le diradical -1,3 :



Ces intermédiaires peuvent conduire à un même cyclopropène, soit par addition intramoléculaire du carbène, soit par couplage des radicaux. Mais il pourrait également se former le cyclobutène 86 par insertion du carbène dans une liaison C-H, ou mieux, le diène conjugué 87 par migration radicalaire d'un hydrogène :



Il existe encore deux possibilités supplémentaires pour la pyrazolénine 59. La migration de l'hydrogène vinylique peut conduire, selon qu'on parte de la forme carbénique ou de la forme diradicalaire, à l'ester allénique 88 ou acétylénique 89 :



88 89

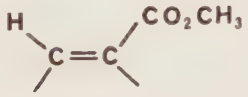
Pour ces raisons, nous avons préféré étudier la photolyse du dernier produit qui est, de plus, facile à obtenir très pur, avec de bons rendements.

La pyrazolénine 59 est irradiée en solution à 2,5 % dans l'éther, le verre Pyrex faisant office de filtre. La solution, incolore au début, se colore rapidement en orange intense, puis se décolore à nouveau totalement, à mesure que l'azote se dégage. La coloration transitoire indique le passage par un dérivé diazoïque, en accord avec ce qui a été observé par d'autres auteurs (94, 52). Le produit d'irradiation est un liquide lacrymogène incolore très fluide, mais s'épaississant rapidement à la température ordinaire. La distillation sous pression réduite à la température ambiante permet de l'isoler pur avec un rendement de 75 %. Il s'agit d'un monomère qui est formé quantitativement, mais dont l'instabilité limite le rendement en fontion du temps mis pour l'isoler. Le liquide cristallise entièrement à -78°, et peut être conservé sans altération quelques jours à cette température.

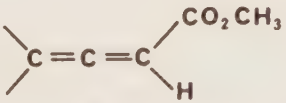
Les propriétés spectroscopiques sont uniquement compatibles avec un cyclopropène. Le spectre IR montre une forte bande à 1750 cm^{-1}, caractéristique de la double liaison cyclopropénique (105) à côté de la bande ester à 1695 cm^{-1}. Le spectre UV dans le cyclohexane donne un maximum d'absorption à 225 nm avec une extinction moléculaire supérieure à 4400. Closs et Closs indiquent pour le

triméthyl-2,3,3-carbométhoxycyclopropène 76 un λ max de 226 nm avec un ε de 7 700 (105). Enfin, le spectre de RMN, particulièrement simple (3 singulets à 1,28 ppm, 3,82 ppm et 7,94 ppm dans les rapports 6:3:1) exclut immédiatement toutes les structures discutées, à l'exception de l'ester allénique.

Cette structure est cependant fort peu probable car la bande allénique vers 1665 cm^{-1} signalée pour l'ester 88 (106) fait entièrement défaut dans l'IR. L'examen approfondi du spectre de RMN est également en faveur de la forme cyclopropénique. En effet, le déplacement chimique des signaux des groupes méthyles correspond mieux à un gem-diméthylcyclopropène qu'à un méthyle vinylique. Ces derniers résonnent habituellement entre 1,60 ppm et 2,30 ppm (107). Snyder et Roberts indiquent 1,74 ppm pour le chloro-1 butadiène-1,2 (108). De même, la position du proton vinylique à champ très faible correspond mieux à la forme A qu'à la forme B. On sait en effet qu'un cis β-carbométhoxy déblinde bien plus un proton vinylique que le même groupe en α (109).



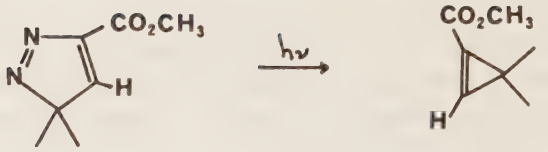
A



B

Enfin, le spectre de RMN enregistré avec une bonne résolution, à vitesse lente, permet de déceler un léger couplage (0,6 Hz) entre le proton vinylique (heptuplet) et le signal méthyle (doublet). Cette constante de couplage correspond bien à celle indiquée par Closs et Closs (105) pour le triméthyl-2,3,3 cyclopropène 81 (J = 0,7 Hz), mais est bien trop faible pour une structure allénique, dans laquelle on observe habituellement des constantes de couplage de 2 à 3 Hz entre protons séparés par 5 liaisons (108). Le chloro-3 butadiène-1,2 que nous avions préparé dans un autre but, selon une communication privée de T.L. Jacobs, présente par exemple une constante de couplage de 3,3 Hz.

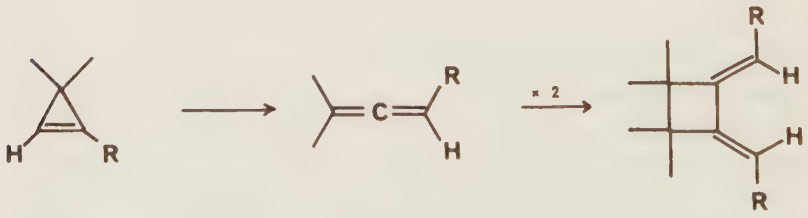
La photolyse de la pyrazolénine 59 conduit donc uniquement au cyclopropène électrophile attendu 90 :



59 90

Ce cyclopropène, très réactif, se polymérise en quelques heures à la température ordinaire ou de façon exotherme, si on le chauffe quelque temps sans solvant au-dessus de 40°. A côté des polymères, il se forme de 20 à 50 % d'un dimère cristallisé (pic de masse 252). Le spectre UV de ce dimère (Méthanol; λmax : 281 nm, ε 35 800; épaulements : 271 nm, ε 28 200 et 291 nm, ε 27 400) ressemble par son allure générale et ses extinctions très élevées à celui du trans, trans-muconate de méthyle 17 avec un certain décalage vers les grandes longueurs d'onde (λmax 262 nm, ε 32 200; épaulements : 253 nm, ε 26 800 et 272 nm, ε 23 400).

Une formule comprenant l'unité trans, trans-muconate de méthyle que l'on pourrait obtenir de façon relativement simple à partir de notre cyclopropène est le diméthylène-cyclobutane 91, dimère de l'ester allénique 88 :

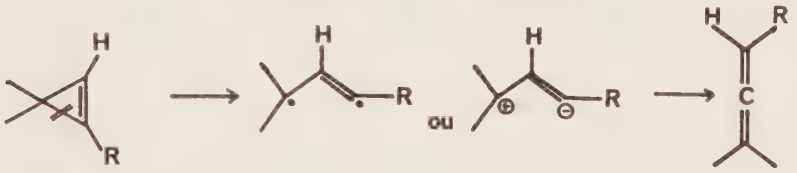


90 88 91

Les arguments que l'on peut avancer en faveur de cette succession de réactions sont les suivants.

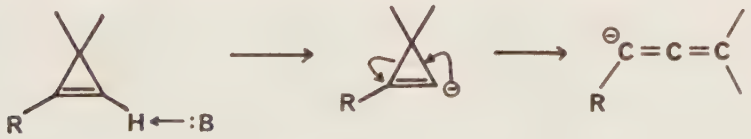
Un cyclopropène étant extrêmement tendu (Tension : 54 Kcal/mole), s'ouvre en général assez facilement, soit purement par voie thermique, soit sous l'influence de catalyseurs acides ou

basiques selon la structure. La liaison la plus fragile est en tout cas toujours la liaison 2-3 (110). Il se forme vraisemblablement le diradical ou l'ion dipolaire le plus stable. Dans notre cas, la rupture serait particulièrement favorable et conduirait à l'allénique 88 par simple migration d'hydrogène :



90 88

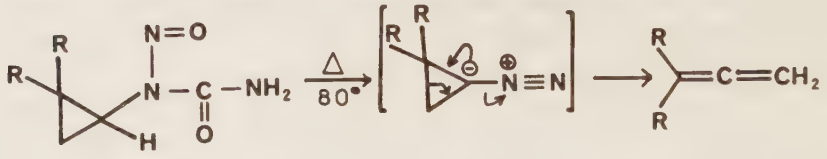
Cette ouverture ferait cependant intervenir un intermédiaire proche de celui qui est responsable de la formation du cyclopropène 90. Il n'y aurait alors aucune raison d'aboutir à un cyclopropène plutôt que directement à un allène. De plus, ce type d'ouverture serait indépendant de la concentration du cyclopropène et ne dépendrait que de la température. Or, on remarque que le cyclopropène est relativement stable en solution diluée, même à température ordinaire, mais devient très instable en phase concentrée, surtout dans un récipient en verre. Le mécanisme d'ouverture semble donc necessiter une base. Celle-ci peut attaquer l'hydrogène du cyclopropène dont on connaît les propriétés acides (111) en donnant un anion cyclopropénique qui s'ouvre en un anion allénique beaucoup moins tendu :



90 R:CO_2CH_3

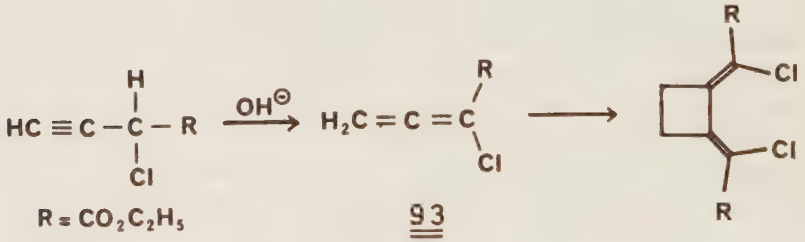
L'effet de surface du récipient en verre et l'influence de la concentration en cyclopropène sont ainsi expliqués.

La réaction de décomposition de la N-nitrosocyclopropylurée 92 est formulée de façon analogue par Jones, Grasley et Baarda (112) :



R = C_6H_5 92

Les esters alléniques conjugués sont peu stables. Ils se dimérisent et se polymérisent très facilement. Le chloro-2 butadiène-2,3 oate d'éthyle 93, obtenu par isomérisation en milieu légèrement basique du chloro-2 butyne-3 oate se dimérise par exemple spontanément en cyclobutane (113) :



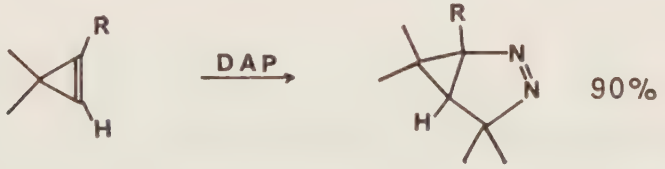
R = $CO_2C_2H_5$ 93

Le dimère que nous avons obtenu pourrait correspondre au produit 91 que le mécanisme de la dimérisation des alléniques prévoit (114). C'est le produit, qui, à partir du diradical biallylique intermédiaire, est le plus conjugué et le moins encombré. Il s'agirait du trans, trans-muconate et non de l'isomère cis, cis. Ceci correspond bien au spectre UV car le coefficient d'extinction molaire maximum du cis, cis-muconate de méthyle n'est que de 26 400 (115).

Le spectre IR est celui d'un ester insaturé (ν(C=O) 1723 cm^{-1}; ν(C=C) 1627 cm^{-1}; δ (C-O) 1195-1230 cm^{-1}).
Deux faibles bandes à 940 et 970 cm^{-1} sont peut-être à mettre au compte du cyclobutane (116).
Le spectre de RMN est en accord avec la formule 91 avec ses 3 singulets à 1,84 ppm (6H) 3,80 ppm (3H) et 6,30 ppm (1H). Le déplacement du signal de proton vinylique vers les champs forts par rapport au cyclopropène de départ, confirme la migration de l'hydrogène sur le carbone qui porte le groupe carbométhoxyle (109). Le déplacement chimique des groupes méthyles n'a rien d'anormal dans ce système; rappelons que les protons cyclobutaniques du bis (chlorométhylène-carboxylate d'éthyle)-1,2 cyclobutane résonnent vers 3,07 ppm (113). Ce déplacement peut être dû à une certaine conjugaison qui passe par le cyclobutane. Ceci expliquerait également le déplacement important du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde en UV par rapport au muconate de méthyle, phénomène qui est d'ailleurs déjà visible quand on passe du butadiène (λ max 217 nm) au diméthylène-1,2 cyclobutane (λ max 246 nm, épaulement à 254 nm) (117).

Cycloaddition du diméthyl-3,3 carbométhoxy-cyclopropène avec le diazo-2 propane.

Le cyclopropène électrophile 90 réagit très rapidement même à basse température avec le DAP en donnant la pyrazoline cyclopropanique 94:

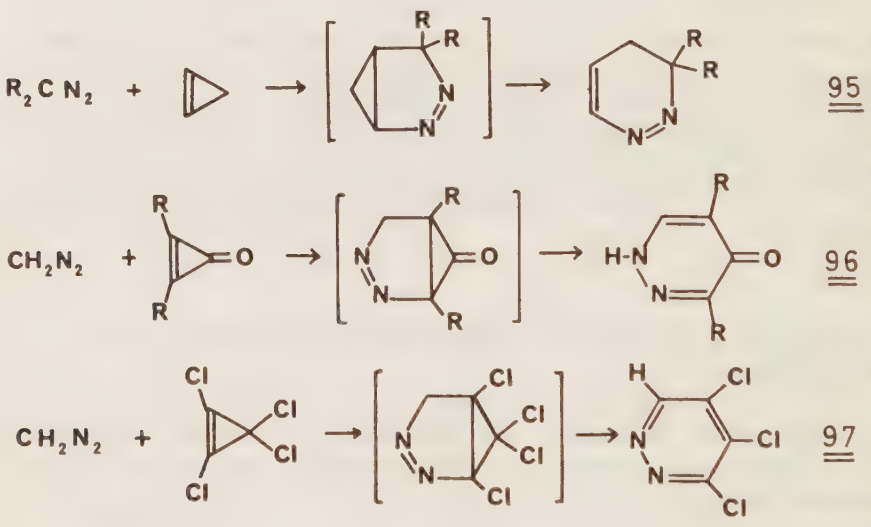


90 R=CO_2CH_3 94

Le spectre IR est celui d'une pyrazoline (ν(N=N) 1520 cm^{-1}) mais le spectre UV montre déjà une certaine conjugaison de la double liaison N=N avec le cyclopropane (λ max : 328,5 nm, ε 198 et 225 nm, ε 2 480).

Le spectre de RMN montre 5 singulets d'intensité 3 chacun à 0,89 ppm, 1,22 ppm, 1,37 ppm, 1,54 ppm et 3,91 ppm et un singulet d'intensité 1 à 1,88 ppm.
Cette pyrazoline cyclopropanique est assez stable. Elle ne perd de l'azote que vers 200°, mais se colore lentement en orange, déjà à la température ordinaire.

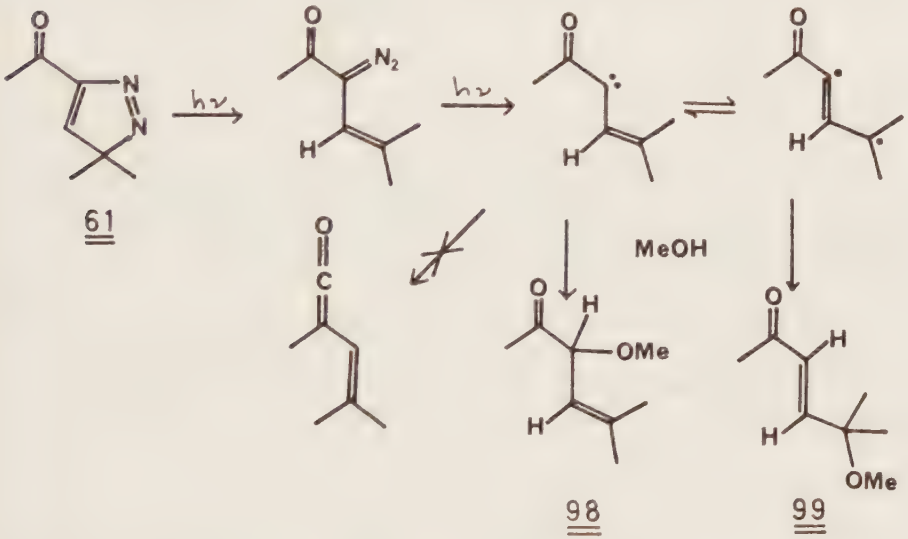
Il semble que ce soit là la première pyrazoline cyclopropanique isolée. Cette structure passe apparemment pour être très peu stable, car elle a seulement été signalée comme intermédiaire dans les réactions conduisant aux hétérocycles 95 à 97 (118, 119, 120) :



Décomposition photochimique de la pyrazolénine 61.

Contrairement à la pyrazolénine précédente, la pyrazolénine 61 dérivant de la méthyléthinylcétone ne donne pas de cyclopropène isolable par irradiation.
Il se forme principalement des polymères, peut-être à cause des complications qu'amène un cétocarbène. Nous avons donc essayé de piéger un éventuel cétène provenant d'une transposition de Wolff (121)

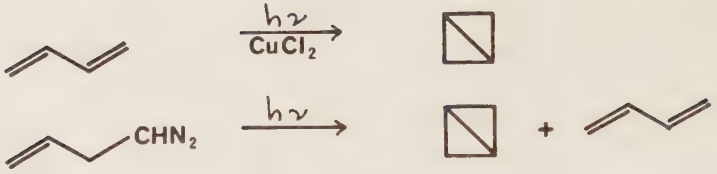
en irradiant dans le méthanol, mais il ne se forme dans ces conditions que les éthers 98 et 99 qui sont des produits d'addition du solvant sur le cétocarbène et le diradical tautomère :



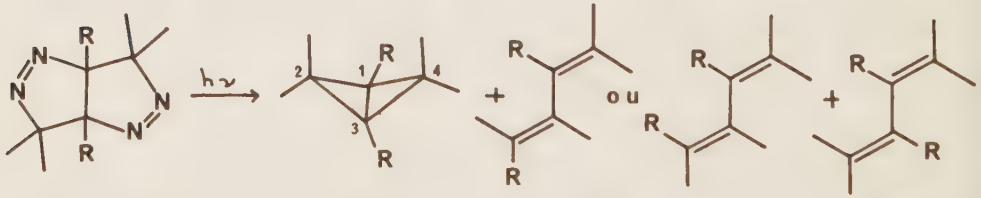
Synthèse du tétraméthyl-2,2,4,4 dicarbométhoxy bicyclo (1.1.0)butane.

Comme nos pyrazolines conduisent à des cyclopropanes, et une de nos pyrazolénines à un cyclopropène, on pouvait espérer qu'une bis-pyrazoline donnerait un bicyclobutane.

Cette synthèse aurait ceci de particulier qu'elle créerait les deux cycles tendus du bicyclobutane en une seule étape. Ceci n'a jusqu'ici été réalisé que par voie photochimique à partir de diènes conjugués (122) ou encore à partir d'allyldiazométhanes (123) :



L'irradiation du bis-adduit 58 de l'acétylène-dicarboxylate de méthyle avec le DAP, en solution à 3 % dans le benzène, conduit à un mélange de 4 produits, dont trois isomères en $C_{12}H_{18}O_4$: 100, 101, 102 (24 %, 19 % et 11 %).
Le produit principal, isolé par chromatographie sur colonne, puis en phase gazeuse, et à nouveau sur colonne (Rdt. final de 8 à 16 %) est le bicyclobutane 100 cherché, les deux isomères 101 et 102 étant des diènes-1,3 :



R = CO_2CH_3 58 100 101 102

Les structures de ces produits découlent de leurs propriétés spectroscopiques. Les spectres IR indiquent la présence d'une double liaison pour 101 et 102 (1625 cm^{-1}) mais ne montrent que la bande ester pour 100 (1725 cm^{-1}) entre 1500 et 2000 cm^{-1}. Les trois spectres UV présentent des maxima d'absorption dans l'éthanol : 100 : 213,5 nm (8 000); 101 : 216 nm (21 000); 102 : 219,5 nm (18 000). La présence d'un maximum d'absorption est normale pour ce type de bicyclobutane. En effet, les deux cyclopropanes accolés se comportent comme une double liaison. Wiberg, Lampman, Ciula, Connor, Schertler et Lavanish signalent pour le méthyl-3 carbométho-

xy-bicyclobutane un λmax de 208 nm avec un coefficient d'extinction moléculaire de 7 000 (124).

Les diènes -1,3 101 et 102 absorbent également à des faibles longueurs d'onde, car ils ne peuvent être conjugués du fait de l'encombrement stérique.

Le spectre de RMN de 100 confirme la structure bicyclobutanique. Il montre les signaux de deux groupes carbométhoxyles équivalents à 3,43 ppm et de quatre groupes méthyles en deux singulets équivalents à 1,44 et 1,48 ppm. La séparation des signaux devient bien meilleure dans le benzène, où l'on trouve 1,26 et 1,65 ppm. La proximité de ces deux signaux peut sembler étonnante, vu les emplacements très différents des méthyles. Il faut cependant se rappeler que la compression stérique peut déblinder des signaux de RMN (125). Cet effet peut atteindre jusqu'à 1 ou 2 ppm (126). La répulsion des groupes méthyles internes de notre bicyclobutane peut donc amener un déplacement chimique très proche de celui des groupes externes, normalement plus déblindés, parce que situés du même côté que les groupes carbométhoxyles.

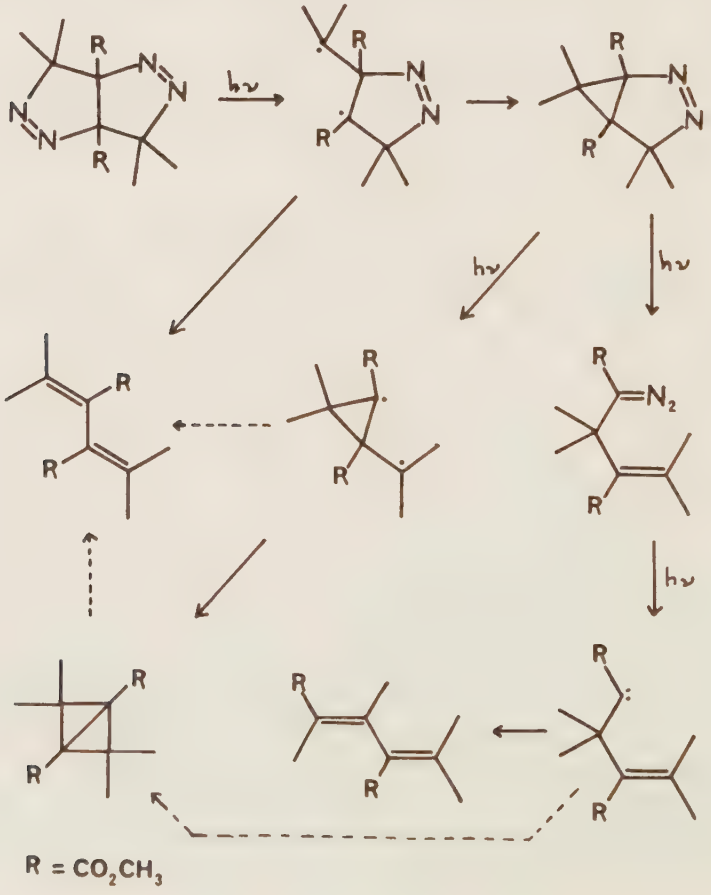
Le spectre de RMN du diène 102 permet de conclure à une structure symétrique avec trois singulets d'égale intensité à 1,75 ppm, 2,20 ppm et 3,72 ppm. Par contre, le spectre de RMN du diène 101 ne permet pas de trancher entre les deux formules indiquées. Il s'agit en tout cas, d'une structure non symétrique, puisque deux méthyles vinyliques résonnent comme singulets à 1,75 ppm et 2,16 ppm, alors que les deux autres donnent des quartets à 1,76 ppm et 2,09 ppm. Ici encore, le spectre, pris dans le benzène, est bien mieux résolu : deux singulets à 1,47 ppm et 2,08 ppm et deux quartets à 1,87 ppm et 2,30 ppm ($J = 1,5$ Hz).

Les mauvais rendements en bicyclobutane isolé proviennent de l'instabilité thermique de ce produit. En effet, la chromatographie gazeuse préparative est la seule possibilité de le séparer du diène 101. Mais pendant cette opération, le bicyclobutane s'isomérise partiellement pour donner le diène symétrique 102, dont il est ensuite facilement séparé par chromatographie sur colonne.

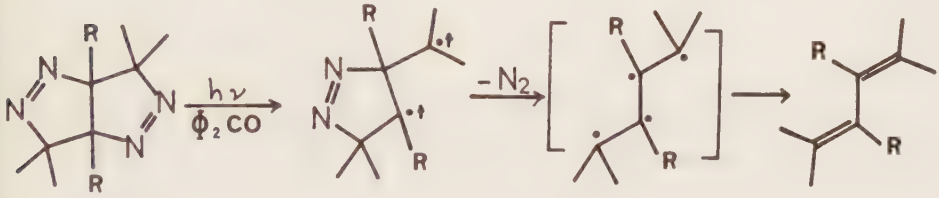
L'isomérisation thermique du bicyclobutane 100 en diène 102 constitue une preuve supplémentaire de structure. En effet, tous les bicyclobutanes connus sont thermolabiles et s'ouvrent, par un mécanisme concerté, en diènes (12, 127) :

Cette transformation est univoque pour le bicyclobutane 100 en phase gazeuse. Par contre, en solution à 150°, il se forme encore d'autres produits non identifiés. La durée de demie-vie est légèrement inférieure à 2 heures dans ces conditions.

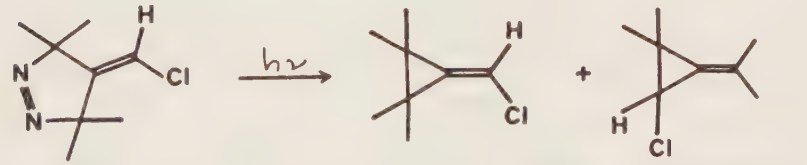
La formation des produits observés peut être expliquée par plusieurs mécanismes schématisés dans le tableau suivant :



La formation directe du diène symétrique 102 est vraisemblable. En effet, l'irradiation de la même bis-pyrazoline en présence de benzophénone conduit presqu'exclusivement à ce diène. Le premier diradical formé est alors un triplet, dont la durée de vie est vraisemblablement suffisante pour permettre le départ d'une mole d'azote et la formation simultanée des deux doubles liaisons avant que la cyclisation puisse avoir lieu :



La longue durée de vie du diradical triplet est également utilisée par Andrews et Day pour expliquer le renversement des proportions des deux isomères obtenus par décomposition photochimique directe ou sensibilisée de la méthylène-4 pyrazoline 103 (54) :

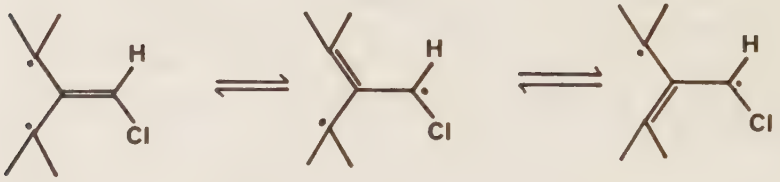


103 — 104 77% — 105 23%

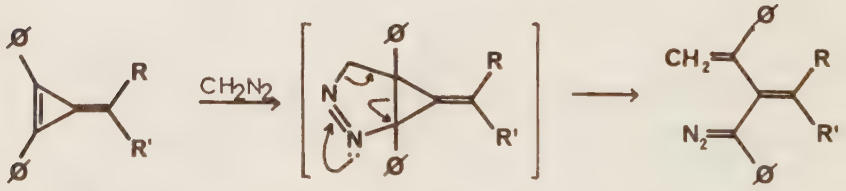
103 $\xrightarrow[\Phi_2 CO]{h\nu}$ 25% " + 75% "

Le diradical intermédiaire est ici un triméthylèneméthyle qui peut exister sous trois formes dont deux sont équivalentes. Le singulet se cyclise rapidement donnant surtout l'isomère 104 qui correspond au produit de départ alors que le triplet se cyclise seulement lors-

que la distribution statistique en faveur de 105 a eu lieu :

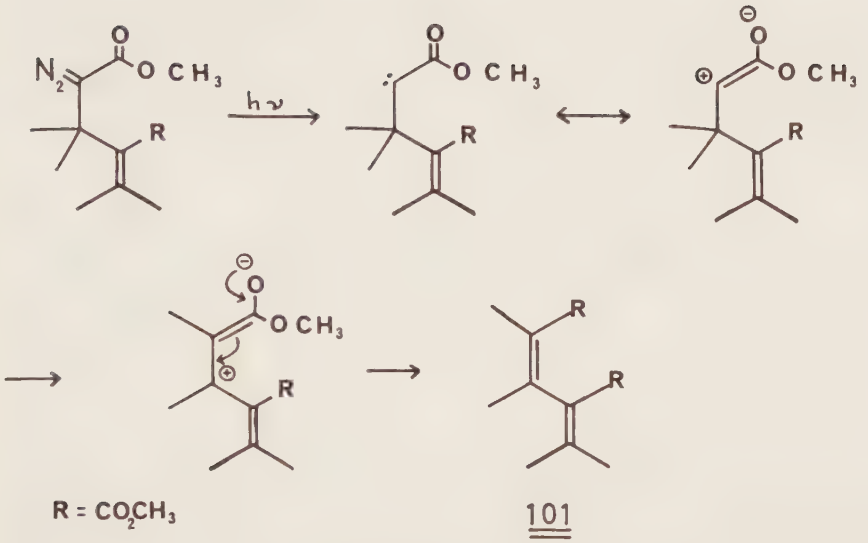


La présence du diène 101 est plus difficile à expliquer et nécessite une transposition photochimique de la pyrazoline cyclopropanique intermédiaire, analogue à celle des pyrazolénines en dérivés diazoïques. Cette transposition n'est pas improbable à priori puisque l'on sait que les cyclopropanes sont proches des doubles liaisons. Pyron et Jones (128) ont décrit un nouvel exemple de cycloaddition de diazoalcane avec un cyclopropène, comportant une telle transposition; le diazométhane attaque la double liaison cyclopropénique du calicène 106 avec formation du diazoïque 107 :



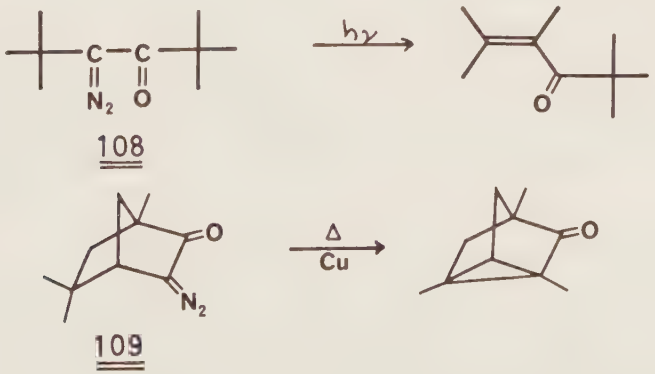
106 R = CO_2CH_3 R = $CH_2CO_2CH_3$ 107

Dans notre cas la migration d'un groupe méthyle, soit sous forme radicalaire, soit plus probablement en Wagner - Meerwein à partir de la forme résonante dipolaire du carbène conduit au diène 101 :



101

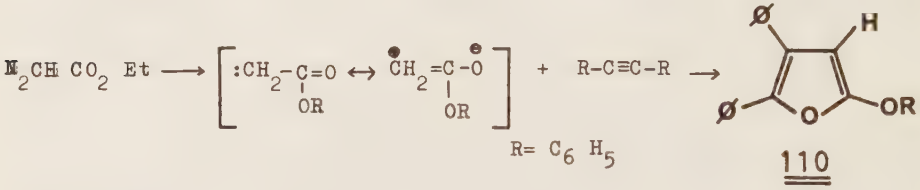
La migration d'un méthyle pour stabiliser un carbène est assez rare. Néanmoins ce type de réaction a été observé avec les cétocarbènes provenant des diazocétones 108 et 109, qui ne peuvent se stabiliser ni par une transposition de Wolff pour des raisons stériques, ni par migration d'hydrogène (129, 130) :



108

109

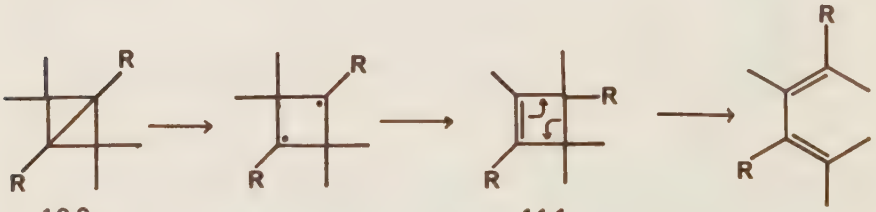
La contribution d'une forme résonante dipolaire est souvent invoquée pour expliquer les additions 1,3-dipolaires que peuvent donner les carbalcoxycarbènes ou les cétocarbènes. Ainsi la décomposition du diazoacétate d'éthyle en présence de tolane conduit au dérivé furannique 110 (131) :



110

L'addition intramoléculaire de notre carbène sur la double liaison conduit également au bicyclobutane 100. Ce dernier peut être dans un état vibrationnel élevé au moment de sa formation, et s'ouvrir en diène 102. Cette isomérisation, si elle a lieu, est difficile à éviter puisque, si l'on cherche à passer par un intermédiaire triplet moins riche en énergie, on forme presqu'exclusivement ce diène, comme nous l'avons vu.

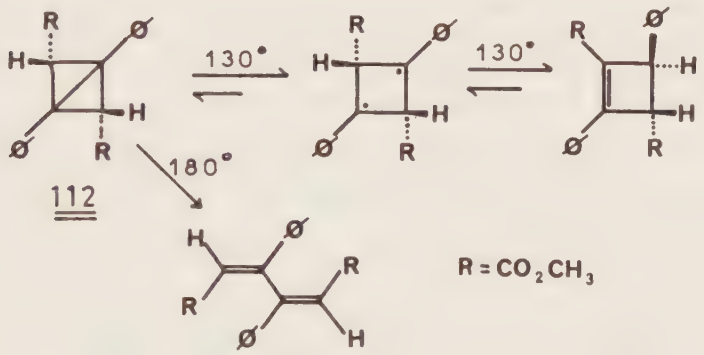
Une autre origine du diène 101, cependant moins probable, serait l'ouverture du bicyclobutane en cyclobutène 111 par rupture de la liaison -1,3, suivie de l'isomérisation de valence classique de ce dernier en diène :



100 111

Cette dernière explication n'est cependant pas en accord avec le comportement thermique du bicyclobutane observé.
L'ouverture en 1,3 d'un bicyclobutane n'a été signalée jusqu'ici

qu'une seule fois, à propos du produit 112 (132) :



Comme il s'agit ici d'un diphényl-1,3 bicyclobutane, on peut penser que ce mécanisme de rupture radicalaire inhabituel peut ici concurrencer le mécanisme concerté normalement observé, à cause de la stabilisation du diradical qu'amènent les groupes phényles. De plus, seule une migration d'hydrogène est nécessaire. A plus haute température, le mécanisme concerté l'emporte cependant.

Le bicyclobutane 100 est étonnemment stable, si l'on tient compte de sa liaison 1,3 très électrophile et de l'interaction 2,4 "diaxiale" des groupes méthyles. Sa relative inertie chimique (*) provient en fait de l'énorme encombrement stérique. Un modèle montre qu'il est presqu'impossible d'atteindre la liaison-1,3. Par ailleurs l'augmentation de tension par suite de la répulsion des méthyles axiaux doit être assez faible puisque la durée de demie-vie à 150° est encore considérable.

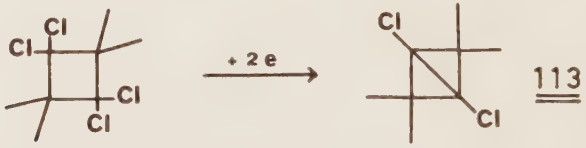
La valeur généralement admise de l'angle d'ouverture du bicyclobutane est de 121° (133). Avec cette valeur, les méthyles axiaux seraient à environ 2,5 Å l'un de l'autre, ce qui est à peu près impossible. Une compression acceptable, de l'ordre de

---

(*) Ce produit qui ne se polymérise pas à la longue à température ordinaire, ne réagit ni avec le méthanol, ni avec le diazométhane.

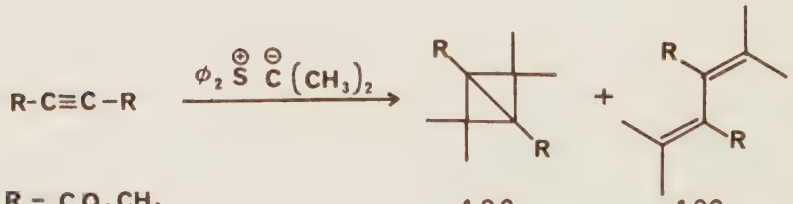
3 Kcal/mole (134) n'est atteinte que pour une distance de 3,4 Å, soit deux fois le rayon de Braude du groupe méthyle (135). Cette distance correspond à un angle d'ouverture du bicyclobutane de 150° avec les tensions supplémentaires que cela implique. La géométrie réelle de la molécule représente le compromis énergétiquement le plus favorable, entre l'énergie de répulsion des méthyles axiaux et la déformation angulaire du bicyclobutane.

Un bicyclobutane de structure analogue, 113, aurait été synthétisé par voie électrochimique (136) :



113

Enfin le bicyclobutane décrit ici a été également obtenu récemment par Corey et Jautelat par l'action de l'isopropylide de diphénylsulfonium sur l'acétylène-dicarboxylate de méthyle (40) :



100 102

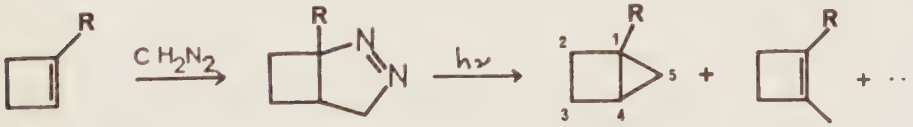
CHAPITRE IV

Synthèse de bicyclo (2.1.0) pentanes.

Diméthyl-5,5 dicarbométhoxy-1,4 bicyclo (2.1.0) pentane.

La réaction de Buchner et sa modification photochimique n'avaient jamais été employées pour synthétiser des cyclopropanes faisant partie de systèmes polycycliques très tendus comme les bicyclo (1.1.0) butanes ou les bicyclo (2.1.0) pentanes. Le produit de double cycloaddition du DAP sur l'acétylène-dicarboxylate de méthyle nous a permis d'illustrer la première possibilité. La synthèse de dérivés du bicyclo (2.1.0) pentane est a priori plus facile parce que les cyclobutènes électrophiles nécessaires sont connus.

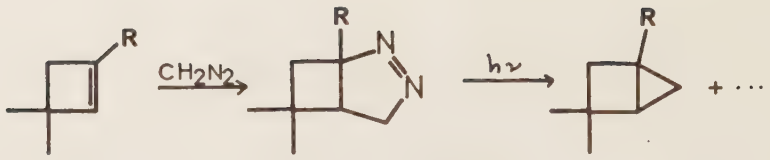
Pendant que notre travail était en cours, Gassman et Mansfield ont publié une synthèse du bicyclo (2.1.0) pentane 114 à partir de la pyrazoline provenant du diazométhane et du carbométhoxy-1 cyclobutène (137) :



R=COO CH_3

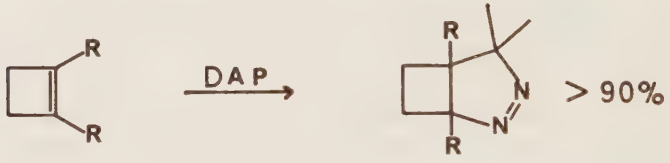
114

Une autre équipe a bientôt suivi en publiant la même synthèse appliquée à une série d'alcoylcyclobutènes du type de 115 (138) :



115 R = $COO CH_3$, C N , COC_6H_5

Nous avons utilisé un cyclobutène très électrophile, le dicarbométhoxy-1,2 cyclobutène qui donne presque quantitativement avec le DAP la pyrazoline 116 entièrement substituée (ν(N=N) 1540 cm^{-1} λ max 325 nm; deux singulets de méthyles à 1,22 et 1,64 ppm) :



R = CO_2CH_3 116

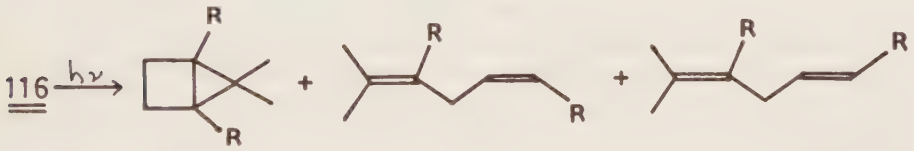
Celle-ci devrait a priori conduire uniquement à un bicyclopentane par irradiation. En effet, il n'y a pas d'hydrogène qui puisse migrer pour donner un cyclobutène substitué. D'autre part, le bicyclopentane une fois formé ne peut pas facilement s'isomériser en cyclopentène : ceci nécessiterait une migration radicalaire de méthyle en général assez peu probable (139).

L'irradiation de la pyrazoline 116 dans le benzène conduit en fait quantitativement à un mélange de trois isomères en $C_{11}H_{16}O_4$, A, B et C dans les proportions de 44 %, 26 % et 30 %. Le produit principal A est bien le bicyclopentane 117 cherché, mais les produits B et C sont des oléfines aliphatiques.

Le bicyclopentane 117 ne présente aucune bande C=C dans l' IR et la vibration C=O correspond à un ester saturé (1735 cm^{-1}). De même, on n'observe pas de maximum d'absorption dans l' UV. En RMN les deux méthyles donnent deux singulets à 1,37 et 1,51 ppm.

Les oléfines B et C sont des esters α,β-insaturés d'après les spectres IR (ν(C=O) 1720, 1725 cm^{-1}; ν(C=C) 1640, 1655 cm^{-1}) et UV (λ max 210 nm, ε = 14 560 et 211 nm, ε = 17 450). Les spectres de RMN comprennent les signaux de deux méthyles vinyliques à 1,79 et 1,99 ppm pour B et 1,84 et 2,10 ppm pour C, d'un méthylène deux fois vinylique (B : 3,69 ppm; C : 3,22 ppm) de deux groupes carbométhoxyles légèrement différents (B : 3,35 et 3,38 ppm; C : 3,30 et 3,35 ppm dans le benzène) et de deux protons vinyliques avec un couplage cis (J = 12,3 Hz) pour B, et un couplage trans (J = 16,2 Hz) pour C.

D'après ces données spectroscopiques, le diène B est le cis-dicarbométhoxy-3,6 méthyl-2 hexadiène-2,5 118 et le diène C est l'isomère trans 119 :

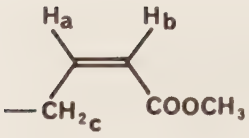


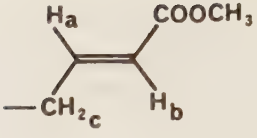
117 118 119

R=COO CH_3

Les structures indiquées sont également en bon accord avec la position des protons deux fois allyliques en RMN. En effet, ces derniers sont plus déblindés dans le spectre du produit 118 que dans celui de 119, ce qui est normal puisque dans le premier cas le groupe ester leur est cis et dans le deuxième cas trans (140).

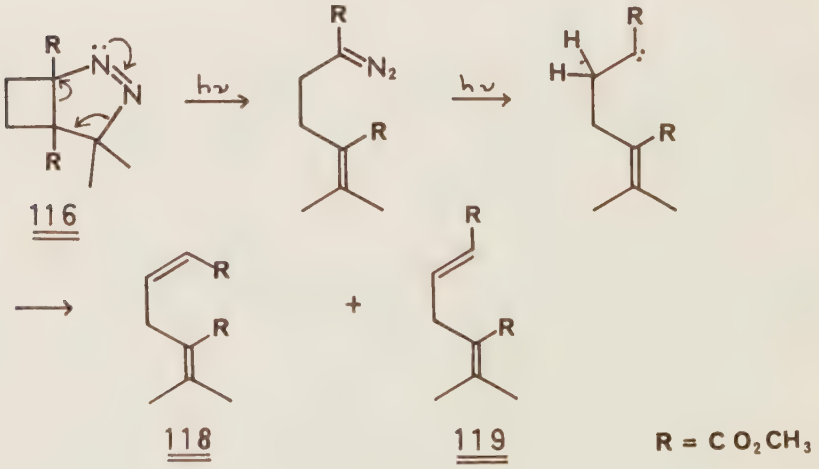
De même les protons vinyliques situés en β ,cis du groupe ester sont plus déblindés que ceux en β , trans qui sont eux-mêmes plus déblindés que les protons qui sont sur le même carbone que le groupe ester (109) :





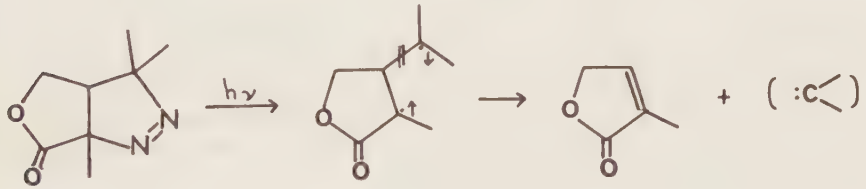
Ha et Hb : ABX_2	
entre 5,55 et 6,35 ppm	Ha 6,98 ppm
Hc 3,69 ppm	Hb 5,80 ppm
Jab ~ 12,3 Hz	Hc 3,22 ppm
Jac ~ 6,6 Hz	Jab = 16,2 Hz
Jbc ~ 1,5 Hz	Jac = 6,2 Hz
	Jbc = 1,7 Hz

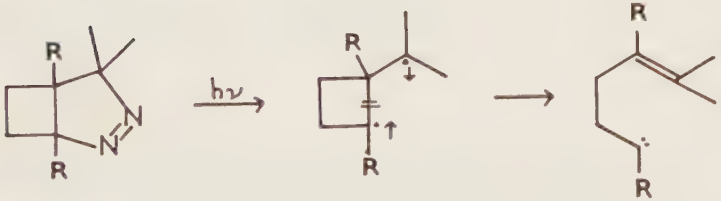
L'origine de ces deux dièmes inattendus peut résider dans une transposition analogue à celle des pyrazolénines en dérivés diazoïques. Ce type de transposition a encore vraisemblablement lieu avec les pyrazolines cyclopropaniques et nous a déjà servi à expliquer l'origine d'un des produits d'irradiation d'une bispyrazoline (voir chap. III) :



Le carbène obtenu ainsi peut facilement se stabiliser en donnant les oléfines 118 et 119 qui devraient se former en quantités à peu près égales. Ceci est effectivement observé. La très légère prédominance de l'oléfine trans peut être expliquée par sa plus grande stabilité.

Le carbène nécessaire peut encore provenir d'une rupture du "diradical" singulet qui est l'intermédiaire normal dans la photolyse des pyrazolines, coupure analogue à celle observée dans les réactions rétrocarbéniques lors de la photolyse des pyrazolines dérivant de buténolides (voir chap. I) :



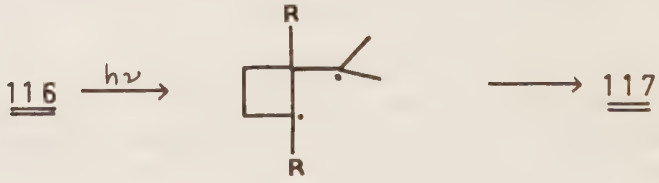


R = CO_2CH_3

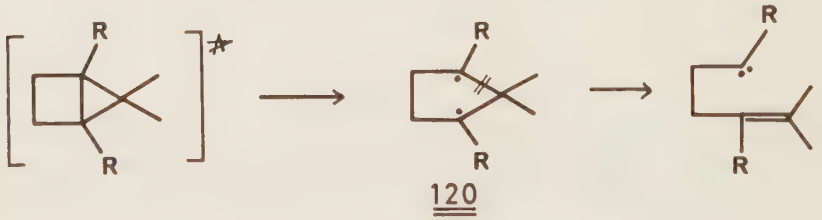
La rupture du "diradical" 1,3 a lieu différemment dans les deux cas, mais en donnant chaque fois les produits les plus stables. En effet, les autres possibilités de rupture conduisent à des intermédiaires moins facilement stabilisés ou plus tendus.

Le bicyclopentane pourrait provenir du carbène formé, par addition intramoléculaire sur la double liaison mais il paraît bien plus vraisemblable de le faire dériver directement du diradical 1,3. La formation des oléfines 118 et 119 à partir d'un carbène aliphatique est en effet énergétiquement tellement favorisée

par rapport à la formation du bicyclo (2.1.0) pentane 117 que cette dernière possibilité aurait peu de chances d'être observée :



Un troisième phénomène peut être à l'origine des diènes 118 et 119. Le bicyclopentane 117 obtenu à partir du singulet intermédiaire est dans un état vibrationnel élevé. Comme la rupture radicalaire en 1,4 ne peut ici conduire facilement à un cyclopentène isomère pour les raisons déjà exposées, il peut se produire une deuxième rupture qui conduit au mélange des oléfines 118 et 119 par l'intermédiaire du carbène précédent :



La coupure du diradical intermédiaire 120 devrait cependant conduire plus facilement au diène 121. Ce dernier mécanisme est le moins probable, puisque le diène 121 n'est pas observé.

L'irradiation de la pyrazoline 116, sensibilisée par la benzophénone, conduit aux mêmes produits, mais le bicyclopentane constitue maintenant 88 % du mélange, alors que les diènes 118 et 119 ne font plus que 4 % et 8 % respectivement.

Le rôle très important de la sensibilisation, c'est à dire du passage à un intermédiaire triplet, est à nouveau bien illustré ici. La formation des oléfines 118 et 119 est bien à mettre au compte d'un excès d'énergie présente dans l'intermédiaire diradicalaire. On remarquera que la proportion 118/119 qui était sensiblement de 1,15 en l'absence de benzophénone est passée à 2. Ceci signifie que le carbène intermédiaire sous forme triplet a maintenant une durée de vie suffisamment grande pour que l'oléfine la plus stable soit formée principalement.

Un essai d'irradiation sans benzophénone mais dans l'acétone comme solvant, n'a pas sensiblement changé les proportions. On obtient environ 53 % de 117, 17 % de 118 et 30 % de 119. L'acétone ne joue donc pas, ou du moins fort peu, le rôle de sensibilisateur dans ces conditions. Ceci est apparemment en contradiction avec les observations d'autres auteurs qui disent avoir obtenu des mélanges contenant jusqu'à 80 % de bicyclopentane en irradiant dans l'acétone, alors que dans le pentane, seuls des mélanges complexes seraient obtenus (138).

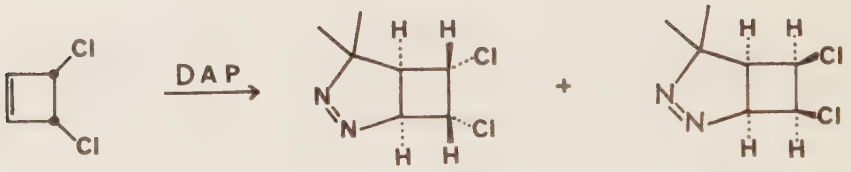
Diméthyl-5,5 dichloro-2,3 bicyclo (2.1.0) pentanes.

Nous avons vu jusqu'à présent que la grande réactivité du DAP est uniquement limitée par l'encombrement stérique. Aussi la cycloaddition sur des doubles liaisons peu électrophiles, mais également peu encombrées, est-elle concevable.

Nous avons exploité cette possibilité avec le cis-dichloro-3,4 cyclobutène dont on connaît la réactivité de la double liaison tendue (141).

Cycloaddition.

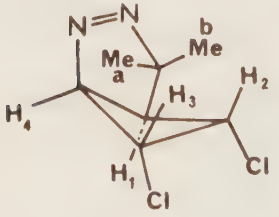
Le cis dichloro-3,4 cyclobutène réagit lentement avec le DAP à la température ordinaire en donnant quantitativement deux pyrazolines cyclobutaniques 122 et 123 dans les rapports 73 % et 27 % :



122 123

Les structures indiquées sont déduites des spectres IR (ν(N=N) 122 1535 cm^{-1}, 123 1535 et 1555 cm^{-1}; ν(C-Cl) 123 655 cm^{-1}; 122 683 et 702 cm^{-1}), UV (λ max 340 nm) et surtout de RMN.

L'adduit transoïde 122 donne un spectre compliqué, mais qu'on peut entièrement rationnaliser par une analyse du premier ordre. Les singulets méthyles résonnent à 1,17 et 1,65 ppm. Le signal le plus déblindé (5,33 ppm) correspondant donc au proton H4 en α du groupe azo, est un doublet (7 Hz) détriplé asymétriquement (1,4 et 1,8 Hz). Les protons H3 et H2 en α du chlore viennent ensuite à 4,67 ppm (doublet 6,7 Hz détriplé 1,5 et 1,8 Hz) et 4,13 ppm (triplet 6,7 et 7 Hz dédoublé 1,4 Hz). Le proton H1 est vraisemblablement le moins déblindé. Il sort à 2,85 ppm comme triplet (7 Hz) légèrement dédoublé (1,5 Hz).



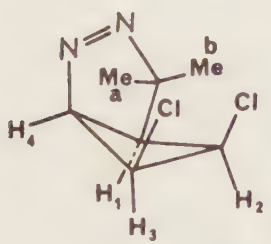
122

Ces valeurs correspondent à un cyclobutane gauche bloqué dans la conformation qui éloigne le plus le groupe méthyle b des autres substituants, en particulier H2. Les constantes de couplage sont alors en accord avec les angles dièdres observés (142)

H1	H2	~ 170°	J ~ 7 Hz
H1	H4	~ 20°	
H2	H3	~ 20°	
H3	H4	~ 100°	J = 1,8 Hz

En plus de ces couplages vicinaux, on observe un couplage en diagonale de 1,4 à 1,5 Hz.

L'adduit cisoïde 123 donne un spectre encore plus compliqué, qui n'est plus entièrement du premier ordre, car les protons en α du groupe azo ou du chlore sortent trop près les uns des autres (signal complexe de 19 pics entre 4,68 et 5,65 ppm.



123

Les singulets méthyles sortent à 1,16 et 1,93 ppm. Un seul méthyle a changé de déplacement chimique. On peut donc lui assigner la position b et donner la position a à celui qui n'est pas affecté par le changement de stéréochimie en passant de l'adduit 122 à l'adduit 123 (1,17 contre 1,16 ppm). Le proton cyclobutanique le moins déblindé est un heptuplet (8,0 Hz 5,0 Hz et 2,0 Hz) à 2,80 ppm.

Vu la déformation du cyclobutane, on peut attribuer ces constantes de couplage comme suit :

H1	H2	ou	H1	H4	8 Hz
H1	H4	ou	H1	H2	5 Hz
H1	H3				3 Hz (couplage diagonal)

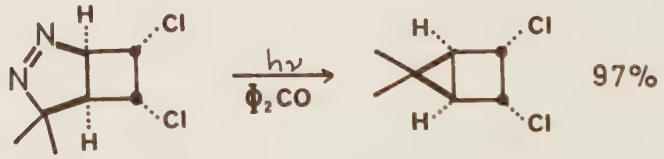
Le couplage des protons en diagonale est un phénomène général chez les cyclobutanes. Il varie de 0,5 Hz à 2 Hz (143).

Le spectre de RMN de l'adduit 122 est explicable par la structure transoïde déformée, mais pas par une structure cisoïde. Il est d'ailleurs normal d'attribuer ces structures puisque l'adduit formé principalement est alors le moins encombré. De plus, l'adduit 123 est beaucoup plus polaire que l'adduit 122 (comportement en chromatographie et solubilité). Ceci est en accord avec les résultantes des différents dipoles de ces molécules.

Irradiation des pyrazolines 122 et 123.

L'irradiation de l'adduit 122 dans l'éther conduit à la formation de polymères insolubles qui empêchent la réaction photochimique d'être complète. Quand le dégagement d'azote s'arrête, le mélange réactionnel devenu opaque, contient encore de la pyrazoline. Le dichlorobicyclopentane 124 est formé à côté de deux autres produits avec un rendement de moins de 30 %. L'irradiation dans le même solvant en présence de benzophénone donne le même rendement, à cause des polymères toujours présents, mais les autres produits sont formés en bien plus petite quantité.
L'irradiation dans l'acétone, qui est un bon solvant des polymères qui se forment, conduit à une transformation presque totale de la pyrazoline. Le dichlorobicyclopentane 124 est obtenu avec un rendement de 60 %, à côté de deux autres produits non identifiés (5 % et 16 % du mélange par CPG.

Enfin, en irradiant dans l'acétone en présence de benzophénone, on arrive à une transformation rapide et quantitative de la pyrazoline.
Il se forme quasi-exclusivement l'anti cis-dichloro-2,3 diméthyl-5,5 bicyclo(2.1.0) pentane 124 :



122 124

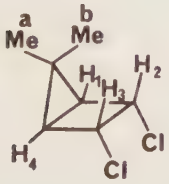
En appliquant ces conditions optimales à la décomposition photochimique de la pyrazoline 123, on obtient 98 % d'un mélange contenant plus de 80 % de syn cis-dichloro-2,3 diméthyl-5,5 bicyclo (2.1.0) pentane 125 :

123 125

Ce deuxième dichlorobicyclopentane est bien moins stable que l'isomère anti. Les autres produits formés proviennent vraisemblablement de sa décomposition.

Les spectres IR des produits 124 et 125 indiquent la présence d'un cyclopropane : la bande C-H cyclopropanique vers 3050 cm^{-1} est étonnemment nette et les bandes caractéristiques du cyclopropane sont bien visibles (1030 et 1065 cm^{-1} : 124; 1027 et 1044 cm^{-1} : 125).

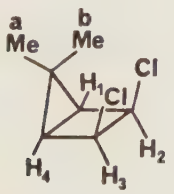
Les spectres de RMN sont en accord avec la stéréochimie des deux bicyclopentanes isomères, confirmant ainsi les structures attribuées aux pyrazolines 122 et 123.



124

Le spectre de l'isomère anti 124 montre deux singulets dûs aux méthyles a et b à 0,96 et 1,27 ppm et deux triplets correspondant chacun à deux protons à 1,85 et 4,13 ppm (J = 0,8 Hz). Cette faible constante de couplage est en accord avec un angle dièdre entre H1 et H2 ou H3 et H4 proche de 90°.

La multiplicité des signaux indique également un couplage en diagonale du même ordre de grandeur, donc plus faible que chez les cyclobutanes.

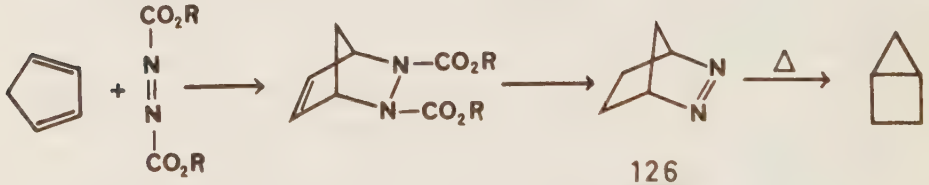


Le groupe méthyle interne est fortement déblindé par les atomes de chlore dans le spectre de RMN de l'isomère syn 125 (a : 0,92 ppm; b : 1,62 ppm). Les deux triplets à 1,94 et 4,72 ppm montrent chacun un couplage de 2 et 3 Hz.

L'angle H1 H2 ou H3 H4 est donc plus éloigné de 90° ici et le couplage en diagonale est également plus fort.

Les considérations stéréochimiques expliquent également l'instabilité de l'isomère 125 comparé à 124. En effet, dans la formule 124, les atomes de chlore sont bien dégagés et les atomes d'hydrogène éliminables sont protégés par le méthyle b. Par contre, dans la formule 125 les atomes de chlore sont repoussés par le méthyle b alors que les atomes d'hydrogène sont facilement attaquables par une base.

Rappelons avant de conclure, que la première synthèse du bicyclo (2.1.0) pentane, due à Criegee et Rimmelin, n'est pas une extension de la méthode de Buchner, mais utilise également la décomposition d'un dérivé azoïque 126 (76) :



126

La synthèse de ces trois bicyclo (2.1.0) pentanes à partir de pyrazolines cyclobutaniques a montré qu'il est possible de transposer la réaction de Buchner photochimique à des systèmes polycycliques très tendus, spécialement si on utilise un sensibilisateur qui, en diminuant le niveau énergétique du diradical intermédiaire, stabilise les produits formés et donne moins d'impuretés. Ceci est particulièrement important ici, car il est essentiel d'obtenir directement des produits aussi purs que possible : les méthodes de purification permettant de séparer des mélanges complexes risquent également d'isomériser ce type de produits très fragiles.

A P P E N D I C E

Les structures de pyrazolines et de pyrazolénines attribuées dans ce travail, reposent principalement sur les spectres IR et UV. Nos données sont en accord avec celles que la littérature indique pour des produits analogues.

Le groupe N=N des pyrazolines donne en général lieu à une bande faible à moyenne vers 1540 cm^{-1} (19 et réf. citées), alors que les pyrazolénines montrent une bande assez forte vers 1650 cm^{-1} (52,91).

Dans l'UV, les pyrazolines absorbent entre 320 et 340 nm avec des coefficients d'extinction molaires de l'ordre de 100 à 300 (19,144). Les pyrazolénines montrent une bande dûe à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du chromophore N=N vers 350 nm (ε 100 à 300) mais également une bande $\pi \rightarrow \pi^*$ du système conjugué entre 240 et 270 nm avec des ε compris entre 2 000 et 4 000 (52,91).

En RMN, seul le déplacement chimique vers 5 ppm du signal des protons en α du groupe N=N est caractéristique.

Différents spectres de cyclopropènes sont détaillés dans une mise au point très complète de Closs (110).

Les autres données spectroscopiques ont été interprêtées grâce aux manuels de spectroscopie habituels (107,145).

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons cherché à étendre la méthode classique de préparation des cyclopropanes de Buchner à la synthèse de cyclopropènes et de dérivés bicycliques très tendus.

Nous avons ainsi pu synthétiser :

- un cyclopropène électrophile très réactif
- un bicyclobutane
- plusieurs bicyclo (2.1.0) pentanes.

L'utilisation d'un diazoalcane secondaire très réactif, le diazo-2 propane nous a permis d'isoler des pyrazolénines stables à partir des acétyléniques électrophiles et de mettre en évidence un phénomène nouveau, à savoir la double cycloaddition 1,3-dipolaire sur une triple liaison, qui conduit à des bis-pyrazolines.

Le diazo-2 propane est très sensible à l'encombrement stérique; aussi conduit-il fréquemment à des additions inverses ce qui n'avait été que très rarement observé jusqu'ici lors des cycloadditions avec les diazoalcanes.

Une étude générale des possibilités synthétiques de ce réactif nous a conduit à la conclusion que la meilleure méthode pour passer des pyrazolines aux cyclopropanes était la décomposition photochimique sensibilisée. Ce procédé qui n'avait pratiquement pas été utilisé auparavant avec les pyrazolines, a donné des résultats spectaculaires avec les pyrazolines polarisées et pour la synthèse des bicyclopentanes.

Il résulte de cette étude que le diazo-2 propane, dont nous avons considérablement amélioré la préparation, est un réactif très utile, qui peut conduire par une synthèse rapide à des gem-diméthylcyclopropanes. Son utilisation pour la synthèse de produits naturels contenant ce groupe, est une des applications possibles.

PARTIE EXPERIMENTALE

INDICATIONS GENERALES

Les spectres infra-rouges (IR) ont été mesurés à l'aide de spectrophotomètres Beckman IR-5A et IR-8.

Les spectres ultra-violets (UV) ont été obtenus avec un spectrophotomètre Beckman DK-2.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été mesurés à 60 MHz sur un appareil Varian A-60. La référence interne est toujours le tétraméthylsilane (TMS), le solvant, sauf indication contraire, le deutériochloroforme.

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été exécutées sur un appareil F & M modèle 720. Les séparations préparatives sont effectuées sur un appareil Aérograph Autoprep 700 à détection par catharomètre.
(Colonnes de cuivre de 8 mm de diamètre et de 2 mètres de longueur; absorbant : Chromosorb P 45/60, non lavé aux acides; récupération des produits par barbotage dans du chlorure de méthylène).
Le déroulement des réactions et la pureté des produits ont été contrôlés à l'aide de chromatoplaques, soit toutes prêtes (Merck), soit préparées au laboratoire avec du Kieselgel GF (Merck).
Les séparations par chromatographie sur colonne d'absorbant sont effectuées au moyen de colonnes chemisées, refroidies à l'eau courante pour minimiser les éventuelles décompositions et améliorer les séparations.

Les points de fusion ont été habituellement mesurés au banc chauffant de Kofler.

Les irradiations ont été effectuées dans un appareil en verre Pyrex avec une lampe à vapeur de mercure à haute pression Philips HPK-125, refroidie par l'eau courante (13-16°). Les solutions sont purgées avant l'irradiation avec de l'azote pendant 20 minutes. Pendant l'irradiation, on agite vivement les solutions au moyen d'un barreau magnétique enrobé de Teflon. La photolyse des pyrazolines et des pyrazolénines est suivie en mesurant le dégagement d'azote.

Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S., à Strasbourg.

Les préparations de produits déjà connus ne seront pas décrites, sauf en cas de changements notables par rapport à la littérature d'origine.

Préparation du diazo-2 propane (DAP).

La préparation que nous allons décrire est essentiellement celle de Staudinger avec trois modifications déterminantes quant au rendement et à la reproductibilité de la préparation :
- le xylène est remplacé par l'éthylbenzène plus volatil (Eb : 136°)
- quelques ml de solution saturée alcoolique de potasse caustique sont ajoutés (cf. la préparation du diazofluorène (146)
- le DAP formé est immédiatement soustrait au milieu réactionnel et condensé dans un piège à -78°, en travaillant sous pression réduite pour éviter sa décomposition spontanée en présence d'oxyde de mercure.

L'hydrazone de l'acétone est obtenue en équilibrant 70 g de cétazine de l'acétone (60) et 20 g d'hydrazine (*) pendant 10 h à 100°. Le mélange équilibré contient plus de 92 % d'hydrazone de l'acétone (RMN); il est utilisé directement pour la préparation du DAP.

Un tricol de 250 ml plongeant dans un cristallisoir est équipé d'une ampoule à robinet de 25 ml, d'un agitateur à douille rodée étanche et d'un petit réfrigérant droit monté à reflux. Le haut du réfrigérant communique avec un piège refroidi à -78° dans un bain de méthanol-carboglace. Le piège doit pouvoir contenir 75 ml de liquide sans que celui ci atteigne l'extrémité inférieure du tube central qui doit avoir un diamètre intérieur d'environ 12 mm. Le piège est relié à une trompe à eau à grand débit, qui maintient une pression d'au moins 14 mm de Hg dans l'appareil pendant toute la durée de la réaction.
Le tricol contient une suspension de 50 g d'oxyde jaune de mercure dans 120 ml d'éthylbenzène à laquelle on a ajouté une solution de 0,4 g de potasse caustique dans 4 ml d'éthanol. On agite vivement cette suspension en établissant progressivement le vide dans l'appareil. On ajoute alors goutte-à-goutte 15 g (16,5 ml) d'hydrazone de l'acétone en 1/2 h. A la fin de l'addition, on remplit d'eau à 30° le cristallisoir dans lequel plonge le tricol. On continue à agiter sous pression réduite pendant 2 h; après ce laps de temps, l'eau du cristallisoir est froide. Le piège contient alors environ 40 ml de solution rouge de DAP dans l'éthylbenzène et un peu de glace. On dilue avec 50 ml d'éther, laisse remonter la température du mé-

(*) Produit commercial contenant plus de 95 % de N_2H_4 anhydre

lange jusqu'à fusion des particules de glace, lave rapidement avec un peu d'eau distillée et refroidit à nouveau à -78°. On décante rapidement la phase organique de la couche de glace inférieure et sèche sur des pastilles de potasse caustique. La solution obtenue se conserve, sans changement notable de concentration, quelques h à 78°. La concentration en DAP des solutions, et, partant, le rendement de la réaction, sont déterminés par la mesure du dégagement d'azote que donne 1 ml de solution traitée par l'acide acétique. Les rendements varient de 70 à 90 %, ce qui correspond à un volume de 75 à 90 ml de solution contenant 1,70 à 2,30 moles de DAP par litre, (soit encore 0,12 à 0,16 g par ml).

Réactions avec le DAP.

Le DAP ne sera jamais isolé à l'état pur, l'instabilité augmentant très rapidement avec la concentration des solutions (*). Toutes les réactions sont donc effectuées avec les solutions dans le mélange éther-éthylbenzène, préparées depuis moins de 2 h et conservées à -78° pendant ce temps. Selon le caractère plus ou moins exotherme des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire, les solutions éthérées d'oléfines ou d'acétyléniques sont refroidies entre -78° et 0° avant l'adjonction de solution de DAP. Les solutions de DAP à -78° sont ajoutées au moyen de seringues le plus rapidement possible afin d'éviter leur réchauffement. Toutes ces réactions d'addition se font dans des fioles d'Erlenmeyer en agitant avec un barreau magnétique enrobé de Teflon, et en refroidissant éventuellement en cours de réaction si cela est nécessaire. Il faut se rappeler que les solutions de DAP se décomposent spontanément, d'autant plus rapidement que leur température est plus élevée. Cette décomposition, en concurrence avec la réaction de cycloaddition, oblige à utiliser un excès de DAP d'autant plus important que la réaction de cycloaddition est plus lente.

Cycloadditions du DAP avec les buténolides 28 à 30.

Préparation des Δ^2-buténolides.

Les trois buténolides utilisés ici ont été préparés par action successive du brome et de la triéthylamine sur les acides insaturés corres-

(*) Un essai a conduit à une décomposition exotherme très vive, à la limite de l'explosion.

pondants.

Buténolide 28 (70a).

On ajoute goutte à goutte en 1 h 30, 80 g de brome (28 ml) dans 150 ml de chlorure de méthylène à une solution vivement agitée de 43 g d'acide vinylacétique dans 200 ml de chlorure de méthylène. Lorsque le mélange est devenu presque totalement incolore, on évapore le solvant sous pression réduite à la température ambiante. Le résidu obtenu (115 g : 93,5 % de rendement en produit brut) est dissous dans 200 ml de chloroforme et ajouté lentement à une solution de 150 ml de triéthylamine dans 150 ml de chloroforme. La réaction, lente au début, devient vive par la suite, la chaleur dégagée amenant le mélange à reflux. On garde encore 2 h à reflux en agitant. Après refroidissement, on filtre 147 g de bromhydrate de triéthylammonium. On évapore les solvants à l'évaporateur rotatif, et distille le résidu sous pression réduite. La fraction 69-70,5° sous 3,5 mm Hg est constituée de 21 g de buténolide identique à un échantillon original. Rdt. = 54 % à partir de l'acide vinylacétique.

Méthylbuténolides 29 et 30 (70 b,c).

Ces deux produits ont été préparés par C.P. Berger selon la méthode précédente à partir des acides méthyl-2 butène-3 oïque 26 (147) et méthyl-3 butène-3 oïque 27 (148) avec les rendements respectifs de 75 % et 21 %.

Cycloaddition avec le buténolide 28 : adduit 31.

On ajoute 24,5 ml de solution 2,05 M de DAP (correspondant à 3,50 g de DAP, soit 50 mmoles) à une solution de 3,15 g de buténolide (37,5 mmoles) fraîchement distillé (Eb_3 = 66°) dans 20 ml d'éther sec à -50°. Pendant la réaction, de très fins cristaux incolores précipitent. On laisse reposer à température ordinaire jusqu'à décoloration totale, puis on refroidit à -78°. Après 1/2 h à cette température, on essore à froid les cristaux d'adduit et les sèche sous pression réduite (2,70 g Rdt. = 47 %).
Par évaporation de la solution filtrée à froid, on récupère 1,40 g de buténolide de départ (Rdt. 84 % par rapport au produit ayant réagi).
Une deuxième préparation portant sur 1,70 de buténolide seulement,

et avec un excès plus important de DAP (70 %) donne 2,40 g d'adduit (Rdt. = 80 %).

Adduit 31 : cristaux incolores F = 74° avec décomposition. La décomposition devient très vive, presque explosive, si le produit est chauffé brusquement à plus de 130° (Kofler).

IR ($CHCl_3$) : ν(C=O) 1775 cm^{-1} γ- lactone saturée
ν(N=N) 1555 cm^{-1}

UV ($CHCl_3$) : λ max 322 nm (ε = 263)

Le produit n'est pas stable en solution dans le méthanol; le spectre UV pris dans ce solvant donne un λ max à 295 nm avec des ε qui augmentent avec le temps (1er ε mesuré de l'ordre de 5 000)

RMN : CH_3 - C 1,40 ppm (3H,s); 1,51 ppm (3H,s)
-C-H 2,76 ppm (1H, 6 pics)
CH_2 - O ABX centré à 4,30 ppm (2H)
O-C-CH-N=N 5,67 ppm (1H,d 9Hz)

Analyse : $C_7H_{10}O_2N_2$ Calc. % C 54,53 H 6,54 N 18,17
Tr. 54,6 6,5 18,2

Cycloaddition avec le méthyl-2 buténolide 29 : adduit 32.

On ajoute 28 ml de solution 1,39 M de DAP (2,80 g DAP, soit 40 mmoles, excès de 100 %) à une solution de 1,96 g de méthylbuténolide (20 mmoles) fraîchement distillé (Eb_{20} = 97-98°) dans 40 ml d'éther sec à température ordinaire. Après quelques heures, la décoloration est totale et il précipite de longues aiguilles incolores. On refroidit la solution à -78° pendant 1 h et essore à froid 1,80 g de cristaux (Rdt. = 53 %).
La solution filtrée à froid contient encore 0,80 g de méthylbuténolide n'ayant pas réagi (rendement 88 % par rapport au produit ayant réagi).
Une deuxième préparation portant sur 1,50 g de méthylbuténolide avec un excès de 200 % de DAP, ajouté par portions en quelques heures donne 1,55 g d'adduit. Rdt. = 61,5 %.

Adduit 32 : cristaux incolores F = 87° avec décomposition lente. La décomposition devient presque explosive vers 150° (Kofler).

IR ($CHCl_3$) : ν(C=O) 1775 cm^{-1} γ-lactone saturée
ν(N=N) 1555 cm^{-1}
UV ($CHCl_3$) : λ max 327 nm (ε = 197)
RMN : CH_3 - C 1,44 ppm (6H,s); 1,79 ppm (3H,s)
-C-H 2,33 ppm (1H, 4 pics)
CH_2 - O ABX centré à 4,32 ppm (2H)

Analyse : $C_8H_{12}O_2N_2$ Calc. % C 57,13 H 7,19 N 16,66
Tr. 57,1 7,2 16,7

Cycloaddition avec le méthyl-3 buténolide 30 : adduit 33.

On ajoute en quelques heures par portions 8 ml de solution 1,87 M de DAP (1,05 g DAP, soit 15 mmoles, excès de 200 %) à une solution de 0,49 g de méthylbuténolide (5 mmoles) fraîchement distillé (Eb_{14} = 120 à 121°) dans 10 ml d'éther sec à température ordinaire. Le lendemain, on filtre la solution incolore troublée par des flocons de polymères dus à la décomposition du DAP, puis on refroidit à -78° en amorçant la cristallisation avec une baguette de verre.
Après que la cristallisation a commencé, on laisse encore 1 h à -78°, puis on essore à froid l'adduit formé (0,21 g, Rdt. = 25 %).
La solution filtrée à froid contient encore 0,31 g de méthylbuténolide n'ayant pas réagi (rendement 75 % par rapport au produit ayant réagi).

Adduit 33 : cristaux incolores F = 78°, thermiquement assez stable : la décomposition ne devient perceptible au banc Kofler qu'au delà de 150°, rapide vers 250°.

IR ($CHCl_3$) : ν(C=O) 1775 cm^{-1} γ-lactone saturée
ν(N=N) 1555 cm^{-1}
UV ($CHCl_3$) : λ max 323 nm (ε = 190)
UV (MeOH) : λ max 326 nm (ε = 162)
RMN : CH_3 - C 1,47 ppm (3H,s); 1,57 ppm (3H,s)
1,62 ppm (3H,s)
O-C-CH 2,40 ppm (1H,s)
‖
O
CH_2 - O AB centré à 4,41 ppm (2H)

Analyse : $C_8H_{12}O_2N_2$ Calc. % C 57,13 H 7,19 N 16,66
Tr. 57,1 7,1 16,7

Etude comparée des cycloadditions avec les buténolides 28, 29 et 30.

On traite simultanément à température ordinaire 1,00 g de chaque buténolide fraîchement distillé en solution dans 10 ml d'éther sec par une quantité de solution 2,32 M de DAP correspondant à un excès de 200 %. Seule la réaction avec le buténolide non substitué donne lieu rapidement à un précipité d'adduit formé; après 1 mn, les premiers cristaux apparaissent, alors que les deux autres solutions restent limpides pendant 1/2 h. Après 1 h, la décoloration des trois solutions est à peu près simultanément totale. On refroidit alors à -78° et isole comme précédemment les adduits formés. On obtient dans ces conditions 1590 mg d'adduit 31 (Rdt. = 87 %) et 975 mg d'adduit 32 (Rdt. = 58 %).
Comme la solution correspondant à l'adduit 33 contient comparativement très peu de cristaux, on ajoute encore la même quantité de solution de DAP (excès total de 500 %) et laisse réagir 1 h 1/2 à température ordinaire. On isole alors de la même façon que précédemment 440 mg d'adduit 33 (Rdt. = 27 %). Les solutions filtrées à froid sont évaporées au bain-marie sous pression réduite et les résidus sont examinés par RMN et CPG (Carbowax 20 M 25 %; 195°) :
- 0,12 g de liquide incolore qui correspond au produit de pyrolyse de l'adduit 31 (voir plus loin)
- 0,34 g de liquide incolore constitué à plus de 90 % de méthyl-2 buténolide 29
- 0,60 g de liquide légèrement jaune constitué uniquement de méthyl-3 buténolide 30.

Décomposition photochimique des adduits 31, 32 et 33.

Adduit 31.

On irradie une solution de 2,00 g d'adduit 31 dans 170 ml de benzène pur. Après 2 h, la quantité stoechiométrique de gaz (290 ml) est atteinte, et il ne se dégage bientôt plus rien. Après élimination du solvant sous pression réduite, il reste 1,62 g de liquide jaune (Rdt. quant.) L'analyse par CPG indique qu'il y a 2 constituants principaux, et environ 1,5 % de buténolide 28. On sépare par CPG préparative (Carbowax 20 M 25 %; 190°) :
- 725 mg de butyrolactone cyclopropanique 37 (Rdt. en produit isolé 44 %)
- 455 mg d'isopropyl-3 buténolide 36 (Rdt. en produit isolé 28 %).

En multipliant par le taux de récupération global (73 %), on détermine la constitution du mélange :
1,5 % de buténolide 28; 59 % de butyrolactone cyclopropanique 37, et 38 % d'isopropyl-3 buténolide 36.
Une irradiation effectuée sans purger avec de l'azote, donne un mélange contenant (CPG) :
4 % de buténolide; 59 % de butyrolactone cyclopropanique, et 34 % d'isopropylbuténolide.
Avec 30 mnde purge, on obtient un mélange de 3,4 % de buténolide, 62,5 % de butyrolactone cyclopropanique, et 32 % d'isopropylbuténolide.
En irradiant en solution benzénique 2 M de pipérylène, le dégagement d'azote devient deux fois plus lent, mais la composition change peu : 3,4 % de buténolide; 53 % de butyrolactone cyclopropanique et 41 % d'isopropylbuténolide.
Les échantillons analytiques sont rechromatographiés sur SE 30 à 140° puis distillés pour éliminer un peu de Carbowax entraîné.

Butyrolactone cyclopropanique 37 :

liquide incolore jaunissant à l'air.

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1775 cm^{-1} γ-lactone saturée
δ (H) cyclopropanique 3010 cm^{-1}
UV (MeOH) : λ max 207 nm (ε = 2830)
RMN : CH_3 - C 1,17 ppm (6H,s) dédoublé en deux singulets à 0,70 et 0,86 ppm dans le benzène
-C-H 1,80 à 2,25 ppm (2H,m)
CH_2 - O 4,00 à 4,55 ppm (2H,m)

Analyse : $C_7H_{10}O_2$ Calc. % C 66,64 H 7,99
Tr. 66,7 8,0

Isopropylbuténolide 36 :

liquide incolore jaunissant à l'air.

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1750 et 1780 cm^{-1} caractéristique pour les buténolides conjugués (149)
ν(C=C) 1635 cm^{-1}
UV (MeOH) : λ max 209 nm (ε = 15 600)

RMN : $(CH_3)_2$ CH 1,22 ppm (6H,d 7Hz) et
2,76 ppm (1H, 7 pics 7Hz, dédoublés 1,9 Hz)
CH_2-O 4,87 ppm (2H,d 1,9 Hz)
H-C=C 5,84 ppm (1H,q 1,9 Hz)

Analyse : $C_7H_{10}O_2$ Calc. % C 66,64 H 7,99
Tr. 66,4 8,2

Adduit 32.

On irradie une solution de 1,30 g d'adduit 32 dans 150 ml de benzène pur. Après 1 h 1/2, la quantité stoechiométrique de gaz (172 ml) est atteinte et le dégagement s'arrête. Après élimination du solvant sous pression réduite, il reste 1,05 g (Rdt. quant.) de liquide légèrement jaune constitué par le mélange de 16 % de méthyl-2 buténolide 29, 62 % de méthylbutyrolactone cyclopropanique 39 et 21 % de méthyl-2 isopropyl-3 buténolide 38 (analyse par RMN et CPG). On sépare les 3 constituants par CPG préparative (Carbowax 20 M 25 %; 195°) en recueillant par ordre d'élution :

- 95 mg de liquide incolore ayant le même temps de rétention que le méthyl-2 buténolide et dont les spectres IR et de RMN sont superposables avec ceux du méthyl-2 buténolide
- 470 mg de méthylbutyrolactone cyclopropanique 39
- 160 mg de méthyl-2 isopropyl-3 buténolide 38

Taux de récupération et rendement global : 72 %.
La reproductibilité de l'irradiation dans ces conditions est bonne puisqu'un deuxième essai donne une distribution très proche de produits : 15 % de méthylbuténolide, 61 % de méthylbutyrolactone cyclopropanique et 23 % de méthylisopropylbuténolide.

Méthylbutyrolactone cyclopropanique 39 :

cristaux incolores F = 44° stables à l'air (micr. Reichert)

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1775 cm^{-1} γ-lactone saturée
δ(H) cyclopropanique 3010 cm^{-1}
UV (MeOH) : absorption finale sans λ max jusqu'à 200 nm

RMN : $CH_3 - C$ 1, 12 ppm (3H,s) 1,18 ppm (3H,s)
1, 39 ppm (3H,s)

$C - H$ 1, 70 ppm (1H,d)

$CH_2 - O$ ABX centré à 4,20 ppm (2H)

L'échantillon analytique est sublimé à 50° sous 13 mm Hg

Analyse : $C_8H_{12}O_2$ Calc. % C 68,54 H 8,63
Tr. 68,7 8,7

Méthyl-2 isopropyl-3 buténolide 38 :

liquide incolore stable à l'air

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1770 cm^{-1}
ν(C=C) 1680 cm^{-1}

UV (MeOH) : λ max 214 nm (ε = 15 400)

RMN : $(CH_3)_2CH$ 1,18 ppm (6H,d 7 Hz) et
2,99 ppm (1H, 7 pics)

CH_3-C=C 1,83 ppm (3H, t 1,95 Hz)

CH_2-O 4,70 ppm (2H, q 1,95 Hz)

L'échantillon analytique est distillé après la chromatographie.

Analyse : $C_8H_{12}O_2$ Calc. % C 68,54 H 8,63
Tr. 68,5 8,5

La présence de méthylbuténolide comme produit de décomposition photochimique de l'adduit 32 n'est pas due à un phénomène secondaire : en effet, les deux autres produits de photolyse ne subissent aucun changement après 3 heures d'irradiation dans les mêmes conditions (RMN et CPG).

Adduit 33.

On irradie une solution de 347 mg d'adduit 33 dans 140 ml de benzène pur. Après 50 mn la quantité stoechiométrique de gaz (46 ml) est atteinte. Après élimination du solvant, sous pression réduite, il reste 276 mg de liquide légèrement brun (Rdt. = 95 %). L'analyse par CPG (Carbowax 180°) montre un seul pic suivi d'un léger épaulement. Le liquide cristallise bientôt. On sèche les cristaux sur assiette poreuse, et sublime à 55° sous 13 mm de Hg :
100 mg de cristaux de pureté analytique.

Méthylbutyrolactone cyclopropanique 40 :

cristaux incolores F = 56° (micr. Reichert)

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1755 et 1780 cm^{-1}
δ(H) cyclopropanique 1030 cm^{-1}

RMN :

CH_3-C	1,18 ppm	(3H,s)
	1,23 ppm	(3H,s)
	1,35 ppm	(3H,s)
C-C (H, O)	1,65 ppm	(1H,s)
O-CH_2	4,16 ppm	(2H,s)

Analyse : $C_8H_{12}O_2$ Calc. % C 68,54 H 8,63
Tr. 68,6 8,6

Le spectre de RMN du produit d'irradiation brut indique plus de 80 % de lactone cyclopropanique 40 à côté de quelques impuretés de faible poids moléculaire (CPG) provenant vraisemblablement de la décomposition photochimique des solvants. Aucun des produits suivants n'est présent :
méthyl-3 buténolide; isopropyl-2 méthyl-3 buténolide (41);
isopropylidène-2 méthyl-3 butyrolactone.

Décomposition photochimique des adduits 31 et 32 en présence de benzophénone.

Adduit 31.

On irradie une solution de 0,40 g d'adduit 31 et de 1,00 g de benzophénone dans 120 ml de benzène. Après 1/4 h, la quantité théorique de gaz (58 ml) s'est dégagée. Après élimination du solvant sous pression réduite, il reste 1,32 g de résidu liquide incolore constitué de 1,00 g de benzophénone et de 0,32 g (Rdt. quant.) du mélange de 88 % de butyrolactone cyclopropanique 37 et de 12 % d'isopropylbuténolide 36 identifiés par comparaison avec les produits de photolyse directe.

Adduit 32.

On irradie une solution de 0,50 g d'adduit 32 et de 1,00 g de benzophénone dans 130 ml de benzène. Après 10 mn, la quantité théorique de gaz (67 ml) s'est dégagée. Après élimination du solvant sous

pression réduite, il reste 1,41 g de résidu liquide incolore (Rdt. quant.) cristallisant partiellement, constitué uniquement de benzophénone et de méthylbutyrolactone cyclopropanique 39 (analyse par RMN et CPG). On sépare les deux constituants en chromatographiant sur 15 g de Kieselgel (Merck). On élue d'abord la benzophénone (éther de pétrole avec progressivement jusqu'à 10 % d'éther), puis avec 20 % d'éther 320 mg du dérivé cyclopropanique pur.
F = 44° Rdt. = 77 %.

Décomposition thermique des adduits 31 et 32.

On chauffe au bain d'huile à 80° pendant 1 h les adduits dissous dans le benzène (solution à 4 %) en contrôlant le dégagement d'azote. Après 1/2 h, la quantité stoechiométrique de gaz est dégagée, et peu après le dégagement s'arrête. On élimine le solvant sous pression réduite, et distille le résidu que l'on examine en RMN et CPG (Carbowax 20-M 25 %; 196°).
-200 mg d'adduit 31 donnent ainsi 161 mg (Rdt. quant.) du mélange de 96 % d'isopropylbuténolide 36 et de 4 % de butyrolactone cyclopropanique 37
- 1,00 g d'adduit 32 donne 0,83 g (Rdt. quant.) du mélange de 81 % d'isopropylméthylbuténolide 38 et de 19 % de méthylbutyrolactone cyclopropanique 39 qui, par séparation par CPG préparative, donne 125 mg de méthylbutyrolactone cyclopropanique (Rdt. = 15 %) et 490 mg d'isopropylméthylbuténolide (Rdt. = 59 %). Ces produits sont identifiés par comparaison de leurs propriétés avec les produits de photolyse déjà caractérisés.

Décomposition thermique de l'adduit 33.

On chauffe au bain d'huile une solution d'adduit 33 dans la décaline. Vers 180°, le dégagement d'azote devient net. On garde la solution 1/2 h à reflux (~ 190°), puis l'examine en CPG (Carbowax 20-M; 185°). Le pic principal - plus de 90 % - correspond au cyclopropane déjà formé par photolyse.

Cycloaddition avec la cyclopentène-2 one.

On ajoute 30 ml de solution 2,00 M de DAP (4,20 g de DAP, soit 60 mmoles) à une solution de 3,28 g (40 mmoles) de cyclopenténone (150) dans 20 ml d'éther sec à -50°. La décoloration est lente. Elle ne devient perceptible que vers -20° (à cette température, un léger excès de cétone décolore le DAP en 1/4 h. Après 1 h 1/2 elle est totale, et il se dégage lentement de l'azote (légère effervescence qui dure plus d'une heure à température ambiante). On évapore le solvant et la cétone de départ en excès sous pression réduite à 50°. Le résidu (3,95 g) est principalement constitué d'isopropyl-3 cyclopentène-2 one 23 (RMN). La distillation sous pression réduite donne 1,50 g de produit pur ($Eb_{1,5}$ = 62° - 64°) avec 1,50 g de têtes (Eb_2 = 62° - 64°) et de queues ($Eb_{1,3}$ = 64° - 72°) constituées en majeure partie de cette même cétone.

Isopropyl-3 cyclopentène-2 one :

liquide incolore n_D^{20} = 1,4860 litt. n_D^{15} = 1,4850 (67)

IR (CCl_4) : ν (C=O) 1715 cm^{-1} cyclopenténone
ν (C=C) 1615 cm^{-1} C=C conjuguée

UV (MeOH) : λ max 227 nm (ε = 16400) cyclopenténone substituée

RMN : $(CH_3)_2CH$ 1,19 ppm (6H,d 6,6 Hz)
H-C=C 5,97 ppm (1H,q 1,5 Hz)
les autres H donnent des signaux entre 2,20 et 2,90 ppm (5H)

Semicarbazone (151) :

On traite 200 mg de cétone dans 2 ml d'éthanol par 3 ml d'une solution de 2 g de chlorhydrate de semicarbazide et de 2 g d'acétate de potassium dans 10 ml d'eau. Après quelques heures, la semicarbazone cristallise. On l'essore, la lave avec un peu d'eau, et sèche : 252 mg F = 190° Rdt. = 86 %. On recristallise dans le minimum de méthanol F = 192° (litt. F = 185°) (152).

Analyse : $C_9H_{15}ON_3$	Calc. %	C 59,64	H 8,34	N 23,19
	Tr.	59,7	8,3	23,2

Cycloaddition avec la cyclopentène-2 one suivie d'irradiation immédiate.

On ajoute 17 ml de solution 2,23 M de DAP (2,65 g de DAP, soit 38 mmoles) à une solution de 2,05 g de cétone (25 mmoles) dans 20 ml d'éther à 0°. Dès que la décoloration est totale, on complète la solution à 130 ml avec de l'éther, et irradie. Après 5 h d'irradiation, 73 % de la quantité théorique de gaz (560 ml) correspondant à un rendement quantitatif en pyrazoline se sont dégagés. On élimine les solvants sous pression réduite jusqu'à 35° sous 1,5 mm Hg. Le résidu foncé, assez visqueux, est distillé, et le distillat (1,75 g) est analysé par CPG (Carbowax-20 M 25 %; 190°) :
- 14 % de cyclopentène-2 one
- 43 % de gem-diméthylbicyclo (3.1.0) hexanone 24
- 43 % d'isopropyl-3 cyclopentène-2 one 23
On sépare les constituants par CPG préparative (Carbowax-20 M, 25 %; 165°), recueillant ainsi 0,57 g de dérivé bicyclique, Rdt. = 18 %, et 0,56 g d'isopropylcyclopenténone, Rdt. = 18 %. Le taux de récupération de la CPG préparative est de 75 %.

Diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.0) hexanone-2 (68) :

Liquide incolore.

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1720 cm^{-1}
δ(H) cyclopropanique 3010 cm^{-1}
UV (MeOH) : λ max 208 nm (ε = 5 300)
RMN (CCl_4) : CH_3 - C 1,13 ppm (6H,s) dédoublé en 2 singulets à 0,70 et 0,80 ppm dans le benzène
Les autres H résonnent entre 1,40 et 2,40 ppm (6H)

Semicarbazone :

préparée de la même façon que celle de l'isopropylcyclopenténone
F = 222° (MeOH) litt. F = 221° (69).

Analyse : $C_9H_{15}ON_3$ Calc. % C 59,64 H 8,34
Tr. 59,3 8,6

Cycloadditions avec l'acétylène-dicarboxylate de méthyle

mono-adduit 57.

On décolore rapidement une solution de DAP refroidie à -78° pendant toute la durée de la réaction, en y ajoutant goutte à goutte une solution d'acétylène-dicarboxylate de méthyle dans l'éther. On filtre la solution, et évapore les solvants à 30° jusqu'à 0,4 mm Hg. Le liquide résiduel jaune et visqueux cristallise partiellement après 2 jours à 0°. Les cristaux sont constitués principalement du bis-adduit 58. La phase liquide par contre, est un mélange contenant approximativement 50 % de mono-adduit 57 et 50 % de bis-adduit 58, que l'on sépare par chromatographie sur couche de silice en éluant avec un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle 70 : 30. (Le mono-adduit est plus polaire que le bis-adduit).

Pyrazolénine 57 :

Liquide incolore qui se colore en jaune, puis en brun à la lumière, en polymérisant peu à peu.

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1730 cm^{-1} ester insaturé
ν(N=N-C=C) 1630 cm^{-1} intense

UV (EtOH) : λ max 358 nm (ε = 168)
λ max 244 nm (ε = 4 450)

RMN : CH_3 - C 1,59 ppm (6H,s)
CO_2CH_3 3,97 ppm (3H,s) 4,06 ppm (3H,s)

Analyse : $C_9H_{12}O_4N_2$ Calc. % C 50,94 H 5,70 N 13,20
Tr. 51,1 5,9 12,2

Le défaut sur l'azote dépend de la fraîcheur de l'échantillon analysé qui perd facilement de l'azote sous l'action de la lumière ou de la chaleur.

Bis-adduit 58.

On ajoute 38 ml de solution 2,10 M de DAP (5,60 g de DAP, soit 80 mmoles) à une solution de 2,84 g d'ester acétylénique (20 mmoles) en refroidissant de temps en temps pour garder la température en dessous de 0°. Quand tout est décoloré, on filtre la solution et élimine les solvants sous pression réduite. On amorce la cristallisation du résidu avec un germe de bis-adduit pur et laisse cristalliser au réfrigérateur : 4,90 g F = 59° Rdt. = 87 %. On purifie le produit brut

par sublimation à 60° sous 0,5 mm Hg (Rdt. de sublimation 85 %).

Bis-pyrazoline 58 :

cristaux incolores F = 68° jaunissant à la lumière.

IR (CCl_4) : ν (C=O) 1740 cm^{-1} ester saturé
ν (N=N) 1555 cm^{-1}

UV (EtOH) : λ max 328 nm (ε = 237)

RMN : CH_3 - C 1,58 ppm (6H,s) 1,83 ppm (6H,s)

CO_2CH_3 3,85 ppm (6H,s)

Analyse : $C_{12}H_{18}O_4N_4$ Calc. % C 51,05 H 6,43 N 19,85
Tr. 51,2 6,3 19,8

Cycloadditions avec le propiolate de méthyle.

Mono-adduit 59.

On décolore rapidement 90 ml de solution 1,34 M de DAP (8,40 g de DAP, soit 120 mmoles) refroidie à -78° en l'ajoutant à une solution de 8,40 g de propiolate de méthyle (153), soit 100 mmoles, dans 10 ml d'éther à -50°. On refroidit à -78° pendant une heure et essore à cette température les fins cristaux incolores formés. On sèche sur assiette poreuse, puis sous pression réduite : 12,60 g Rdt. = 82 %.

Pyrazolénine 59 :

Cristaux incolores jaunissant lentement à l'air. F = 95° (avec sublimation).

IR ($CHCl_3$) : ν (C=O) 1730 cm^{-1} ester insaturé
ν (C=C-N=N) 1625 cm^{-1}

UV (MeOH) : λ max 349 nm (ε = 135)
λ max 236 nm (ε = 3 200)
épaulement vers 290 nm (= 150)

RMN : CH_3 - C 1,50 ppm (6H,s)

CO_2 CH_3 3,97 ppm (3H,s)

C=C-H 7,69 ppm (1H,s)

Analyse : $C_7H_{10}N_2O_2$ Calc. % C 54,53 H 6,54 N 18,17
Tr. 54,6 6,6 18,2

Bis-adduit 60.

a) à partir du mono-adduit 59 :

On ajoute 5 ml de solution 2,05 M de DAP (0,72 g DAP, soit 10,3 mmoles) à une suspension de 0,77 g (5 mmoles) de mono-adduit dans 10 ml d'éther à 0°. Le mono-adduit se dissout pendant que la solution devient incolore. On filtre sur verre fritté et élimine les solvants à 50° sous 1 mm Hg. Le liquide visqueux résiduel cristallise bientôt : F = 47°.
On purifie le bis-adduit par sublimation à 50° sous 0,01 mm Hg : 1,08 g F = 48-49° Rdt. = 96 %.

b) à partir du propiolate de méthyle :

On ajoute 35 ml de solution 0,85 M de DAP (2,10 g DAP, soit 30 mmoles) à 0,84 g (10 mmoles) de propiolate de méthyle dans 10 ml d'éther à 0°. Quand tout est décoloré, on filtre sur verre fritté, puis évapore les solvants comme précédemment. Le résidu se solidifie bientôt en gros cristaux légèrement jaunes. On sèche une nuit sur assiette poreuse : 1,72 g de cristaux incolores F = 47° (Rdt. = 77 %)qui se décomposent déjà lentement à 100°, rapidement à 150°, et, de façon presque explosive vers 200° (Kofler)

Bis-pyrazoline 60 :

Cristaux incolores F = 51° (2 x sublimé; micr. Reichert)

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1735 cm^{-1} ester saturé
ν(N=N) 1550 cm^{-1}

UV (MeOH) : λ max 327 nm (ε = 364)
épaulement vers 255 nm (ε = 210)

RNM :

CH_3 - C	1,30 ppm (3H,s);	1,37 ppm (3H,s)
	1,70 ppm (3H,s);	1,77 ppm (3H,s)
CO_2 CH_3	3,85 ppm (3H,s)	
N=N-C-H	4,98 ppm (1H,s)	

Analyse : $C_{10}H_{16}O_2N_4$

	C	H	N
Calc. %	53,55	7,19	24,99
Tr.	53,6	7,2	25,1

Cycloaddition avec la méthyléthinylcétone.

Mono-adduit 61.

On ajoute 64 ml de solution 1,83 M de DAP (8,20 g DAP, soit 117 mmoles) à une solution de 5,44 g de méthyléthinylcétone (154) (80 mmoles) dans 90 ml d'éther absolu à -78°. La décoloration et la précipitation de l'adduit cristallisé sont extrêmement rapides, plus encore qu'avec le propiolate de méthyle. On refroidit 30 mn à -78° et filtre à cette température les cristaux incolores qu'on lave avec un peu d'éther : 8,40 g Rdt. = 76 %.

Pyrazolénine 61 :

Cristaux incolores F = 115,5°. Légèrement en dessous du point de fusion, le produit sublime rapidement alors qu'il se produit une polymérisation rapide dès le point de fusion (liquéfaction suivie de resolidification en une masse vitreuse).

IR ($CHCl_3$) : ν(C=O) 1685 cm^{-1} cétone insaturée
ν(C=C-N=N) 1605 cm^{-1}

UV (MeOH) : λ max 306 nm (ε>2400)

RMN :

CH_3 - C	1,50 ppm	(6H,s)
CH_3 - C=O	2,75 ppm	(3H,s)
H-C=C	7,63 ppm	(1H,s)

Analyse : $C_7H_{10}ON_2$

	C	H	N
Calc. %	60,85	7,30	20,28
Tr.	60,8	7,4	20,2

Bis-adduit 62.

On traite 700 mg de mono-adduit 61 en suspension dans l'éther absolu à 0° avec un excès de solution de DAP. Après la décoloration, on filtre la solution sur verre fritté et élimine les solvants sous pression réduite. Le résidu cristallise en grande partie; on sèche les cristaux sur assiette poreuse et sublime à 50° sous 1 mm Hg : 310 mg Rdt. = 29,4 %.

Bis-pyrazoline 62 :

Cristaux incolores F = 81°.

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1715 cm^{-1} cétone saturée
ν(N=N) 1550 cm^{-1}
UV (MeOH) : λ max 326 nm (ε = 360)
RMN : CH_3 - C 1,22 ppm (3H,s); 1,25 ppm (3H,s)
1,69 ppm (3H,s); 1,81 ppm (3H,s)
CH_3 - C=O 2,48 ppm (3H,s)
H-C-N=N 4,96 ppm (1H,s)

Analyse : $C_{10}H_{16}ON_4$ Calc. % C 57,67 H 7,74 N 26,90
Tr. 57,7 7,8 26,9

Cycloaddition avec le phénylpropiolate d'éthyle.

Le phénylpropiolate d'éthyle est ordinairement obtenu par estérification de l'acide, lui-même préparé en trois étapes à partir de l'acide cinnamique. Disposant de phénylacétylène, il nous a paru plus rapide de faire réagir directement son anion avec le chloroformiate d'éthyle selon une méthode plus ancienne (155) $Eb_{0,35}$ = 96-97° Rdt. 20,4 %.

On ajoute une solution de DAP jusqu'à coloration rouge persistante à une solution de 5 g d'ester acétylénique dans 10 ml d'éther à -40°. Le lendemain, on filtre la solution et évapore les solvants à 25° sous 1 mm Hg. Le résidu (7,00 g Rdt. quant.) est un liquide huileux, légèrement orange constitué par deux produits de polarité très différente (chromatoplaque). On les sépare par chromatographie sur 100 g de silice en éluant avec de l'éther de pétrole 40-60 contenant progressivement jusqu'à 10 % d'éther :

f 17-26 4,67 g de liquide huileux assez mobile, qui rougit à la lumière, homogène sur plaque : produit 66.

On continue l'élution en passant progressivement à l'éther pur :

f 36-38 1,61 g de liquide jaune très visqueux, homogène sur plaque : produit 67.

Les deux liquides cristallisent lentement au réfrigérateur. Le produit 67 cristallise entièrement alors que le produit 66 donne des cristaux jaunes très pâles mouillés par un liquide rouge. On sèche sur assiette poreuse : 3,62 g de produit 66 Rdt. = 52 % et 1,61 g de produit 67 Rdt. = 23 %.

Pyrazolénine 66 :

Cristaux presqu'incolores F = 31° (micr. Reichert) rougissant à la lumière avec fusion.

IR (CCl_4) : ν (C=O) 1710 cm^{-1}
ν (N=N-C=C) 1625 cm^{-1}

UV (MeOH) : λ max 299 nm (ε = 6 200)
λ max 233 nm (ε = 11 800)

RMN : CH_3 - C 1,63 ppm (6H,s)

CH_3 - CH_2 - O 1,28 ppm (3H,t J = 7 Hz)
4,30 ppm (2H, quartet J = 7 Hz)

H aromatiques entre 7,35 et 8,20 ppm (5H,m)

Analyse : $C_{14}H_{16}N_2O_2$	Calc. %	C 68,83	H 6,60	N 11,47
	Tr.	68,5	6,7	11,5

Pyrazolénine 67 :

Cristaux légèrement jaunes F = 62,5° (micr. Reichert)

IR (CCl_4) : ν (C=O) 1730 cm^{-1}
ν (C=C-C=N) 1590 et 1630 cm^{-1}

UV (MeOH) : λ max 290 nm (ε = 4900)
épaulement vers 234 nm (ε = 1500)

RMN : CH_3 - C 1,50 ppm (6H,s)

CH_3 - CH_2 - O 1,22 ppm (3H,t J = 7 Hz)
4,31 ppm (2H, quartet J = 7 Hz)

H aromatiques entre 7,10 et 7,60 ppm (5H,m)

Analyse : $C_{14}H_{16}N_2O_2$	Calc. %	C 68,83	H 6,60	N 11,47
	Tr.	68,8	6,6	11,5

La cycloaddition conduit donc à deux mono-adduits dans les proportions de 75 et 25 % (produits isolés) ou 70 et 30 % d'après les spectres de RMN du mélange brut.

Décomposition photochimique du mono-adduit du propiolate de méthyle, 59.

On irradie 4,62 g de mono-adduit 59 dissous dans 190 ml d'éther absolu. La solution incolore au début passe en cours d'irradiation au jaune orange intense, puis se décolore à nouveau à mesure que l'azote se dégage. En moins de 2 h, la quantité stoechiométrique de gaz (672 ml) est dégagée. On élimine le solvant à l'évaporateur rotatif, en ne dépassant pas 10°. Le résidu liquide (3,74 g) est immédiatement distillé sous pression réduite à température ordinaire, en recueillant le distillat dans un piège à -78°. On obtient ainsi 2,82 g de liquide incolore très mobile à température ordinaire, mais entièrement cristallisé à -78°. Rdt. = 75 %.

Diméthyl-3,3 carbométhoxy cyclopropène 90 :

Liquide incolore, d'odeur forte, lacrymogène Eb_{13} = 38° instable à température ordinaire.

IR (CCl_4) : ν(C=C) 1750 cm^{-1} double liaison cyclopropénique (bande très forte)
ν(C=O) 1695 cm^{-1}
δ(C-O) 1250 - 1300 cm^{-1}
δ(C=C-H) 690 cm^{-1}

UV (Cyclo C_6) λ max 225 nm (ε supérieur à 4400)

RMN :
CH_3 - C 1,28 ppm (6H,s)
CO_2 CH_3 3,82 ppm (3H,s)
C=C-H 7,94 ppm (1H,s)

En étalant à vitesse lente, on voit que le gem-diméthyle est couplé avec le proton vinylique (doublet et heptuplet J = 0,6 Hz).

Dimérisation spontanée du cyclopropène 90.

Le cyclopropène 90 devient progressivement moins fluide, puis laisse déposer des cristaux après quelques heures à température ordinaire. On les filtre et les recristallise dans l'hexane.

Dimère 91 :

Cristaux incolores F = 134° Pic de masse : 252.

IR ($CHCl_3$) : ν(C=O) 1723 cm^{-1} ester insaturé
ν(C=C) 1627 cm^{-1}
δ (C-O) 1195 - 1230 cm^{-1}

UV (MeOH) : λ max 281 nm (ε = 35 800)
avec 2 épaulements vers 271 nm (ε = 28 200)
et 291 nm (ε = 27 400)
pas d'absorption vers 230 nm.

RMN : CH_3 - C 1,84 ppm (6H,s)
CO_2 CH_3 3,80 ppm (3H,s)
C=C-H 6,30 ppm (1H,s)

Analyse : $C_{14}H_{20}O_4$ Calc. % C 66,64 H 7,99
Tr. 66,7 8,0

Les spectres de RMN du mélange brut de décomposition du cyclopropène montrent qu'il s'est formé environ 20 % de ce dimère après 2 jours, à température ordinaire, et qu'il ne reste plus de cyclopropène. La chromatographie sur couche mince (cyclohexane avec 20 % d'acétate d'éthyle; révélation en lumière UV) indique qu'il s'est formé au moins 5 autres produits en dehors de ce dimère. Le cyclopropène peut dimériser avec un rendement de 50 % de façon très exotherme : la température monte brutalement vers 80-100°, si on le chauffe sans solvant pendant 15 mn au bain d'air à 40°; au refroidissement, le dimère prend en masse. Par contre, le cyclopropène semble assez stable en solution diluée : une solution éthérée de 1 % de cyclopropène ne montre que peu de changement après 12 h à la température ordinaire (RMN du résidu d'évaporation). Il est également stable une semaine au moins à -78°.

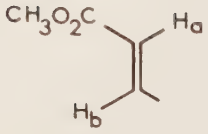
Trans, trans muconate de méthyle.

Obtenu par transformation du diacide commercial en dichlorure d'acide avec PCl_5 et traitement avec du méthanol selon la méthode employée pour le diester éthylique (156) Rdt. = 90 %.
F = 160° (produit sublimé) F litt. = 157° (EtOH) (157)

IR ($CHCl_3$) : ν(C=O) 1720 cm^{-1} (fort)
ν(C=C) 1620 cm^{-1} (moyen)
et 1640 cm^{-1} (faible)
δ (C-O) 1200 - 1250 cm^{-1}

UV (MeOH) : λ max 262 nm (ε = 32 200)
avec 2 légers épaulements vers 253 nm
(ε = 26 800 et 272 nm (ε = 23 400)
pas d'absorption vers 220 nm

RMN : spectre identique à celui donné dans la littérature (158)



CO_2CH_3 3,72 ppm (6H,s)
a) 6,25 ppm (2H)
b) 7,40 ppm (2H)

Cycloaddition du DAP avec le cyclopropène 90.

Adduit 94.

On ajoute jusqu'à coloration rouge persistante une solution 1,88 M de DAP (19 ml, soit 36 mmoles ou 2,50 g de DAP) à la solution de 2,52 g (20 mmoles) de cyclopropène 90 dans 10 ml d'éther absolu à 0°. On garde au réfrigérateur jusqu'à décoloration totale, puis élimine les solvants sous 1 mm Hg à température ordinaire. Le résidu est un liquide visqueux, légèrement jaune qui cristallise bientôt. On sèche les cristaux sur assiette poreuse : 3,47 g Rdt. = 89 %.
F = 55°.
Par sublimation à 50° sous 0,01 mm Hg, on obtient 3,24 g (83 %) de cristaux presque incolores, F = 55,5°, devenant lentement orange-rouge à l'air, mais thermiquement assez stable : pas de départ d'azote apparent jusqu'à 200° (Kofler).

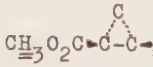
Adduit 94 :

Cristaux incolores F = 56° (micr. Reichert)

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1730 cm^{-1}
ν(N=N) 1520 cm^{-1} (faible)
pas de bande correspondant à une double liaison ou au groupe C=C-N=N

UV (MeOH) : λmax 328,5 nm (ε = 198)
λmax 225 nm (ε = 2480)

RMN : $CH_3 - C$ 0,89 ppm (3H,s)
1,22 ppm (3H,s)
1,37 ppm (3H,s)
1,54 ppm (3H,s)



1,88 ppm (1H,s)
3,91 ppm (3H,s)

Analyse : $C_{10}H_{16}O_2N_2$ Calc. % C 61,20 H 8,22 N 14,28
Tr. 61,2 8,2 14,4

Décomposition photochimique du mono-adduit de la méthyléthinyl-cétone, 61.

a) dans l'éther :

On irradie une solution de 2,76 g de mono-adduit 61 dissous dans 200 ml d'éther absolu. La solution incolore devient orange, puis se décolore à nouveau. Après 2 h 30 d'irradiation, le dégagement de gaz s'arrête bien que l'on soit seulement à 85 % de la quantité stoechiométrique (448 ml). On élimine le solvant à 10° à l'évaporateur rotatif. Le liquide brun devient très rapidement extrêmement visqueux par suite de la polymérisation. Aucun produit léger n'est obtenu par distillation sous pression réduite (0,005 mm Hg). Le résidu donne une traînée continue sur chromatoplaque.
Le même résultat est obtenu en irradiant en présence de benzophénone dans le même solvant.

b) dans le méthanol :

On irradie une solution de 1,38 g d'adduit dans 150 ml de méthanol absolu. La solution devient lentement jaune. Le dégagement d'azote s'arrête après 1 h à 66 % de la quantité stoechiométrique (224 ml). On évapore le solvant en le distillant à 40° sous 160 mm Hg avec une colonne à remplissage et un reflux partiel (Eb = 28°). Le résidu est distillé sous 1 mm Hg au bain-marie entre 40 et 80° :
0,53 g de liquide mobile incolore. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (Carbowax 20 M, 130°) montre 4 pics dont le deuxième et le troisième représentent 43,4 % et 36,4 % du mélange. On sépare ces deux constituants principaux par CPG préparative.

Ether 98 :

Liquide incolore

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1710 cm^{-1} cétone saturée
ν(C=C) 1670 cm^{-1} (faible)
δ (C-O) 1092 cm^{-1}

RMN :

$(CH_3)_2$ C=C	1,80 ppm (6H,d J = 1,2 Hz)
CH_3-C=O	2,13 ppm (3H,s)
CH_3-O	3,33 ppm (3H,s)
O-C(H)-C=O	4,36 ppm (1H,d J = 9 Hz)
H-C=C	5,10 ppm (1H,d J = 9 Hz en 2 heptuplets J = 1,2 Hz)

Ether 99 :

Liquide incolore

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1690 cm^{-1} cétone conjuguée
ν(C=C) 1615 cm^{-1}
δ (C-O) 1080 cm^{-1}

RMN :

CH_3-C	1,37 ppm (6H,s)
CH_3-C=O	2,28 ppm (3H,s)
CH_3-O	3,18 ppm (3H,s)
H-C=C-H	5,85 ppm (2H) AB J = 15,5 Hz

Décomposition photochimique du bis-adduit 58.

On irradie 5,64 g de bis-adduit 58 sublimé dissous dans 180 ml de benzène. Après 24 h, le dégagement d'azote devient extrêmement lent; 87 % de la quantité théorique de gaz (896 ml) sont dégagés. On élimine le solvant sous pression réduite vers 30°. Le résidu liquide jaune est chromatographié sur 70 g de Kieselgel (Merck) en éluant avec de l'éther de pétrole 40-60 contenant progressivement jusqu'à 10 % d'éther (fraction de 80 ml). On obtient ainsi 1,94 g de liquide incolore (f. 8-14) homogène sur chromatoplaque et 0,90 g de liquide jaune (f. 17-22) donnant deux taches très proches sur chromatoplaque. Les fractions 15 et 16 (0,32 g) sont un mélange des produits précédents. Rdt. global = 70 %.
L'analyse par RMN et CPG (SE 30, 15 %; 170°) montre que le liquide incolore homogène sur plaque est en fait constitué de 56 % de bicy-

clobutane 100 et de 44 % de diène 101 (Rdt. en bicyclobutane formé 24 %). Le liquide jaune ne tarde pas à cristalliser partiellement en grandes aiguilles. On recristallise deux fois dans 10 ml de pentane en refroidissant à -78° : 0,45 g de cristaux incolores de diène 102, F = 73,5°; Rdt. = 10 %.
Les eaux-mères de recristallisation donnent par évaporation 0,45 g de liquide visqueux jaune contenant environ 10 % de diène 102 (RMN).
Le liquide incolore est séparé en ses deux constituants par CPG préparative (SE 30, 15 %; 150°) en maintenant la température d'injection et de détection le plus bas possible afin de minimiser la décomposition thermique du bicyclobutane (inj. et dét. 180°).
On isole ainsi par ordre d'élution 2 fractions :
la première contient le bicyclobutane 100 contaminé par le diène 102 (produit de décomposition thermique de 100) : 0,81 g; la deuxième est constituée par le diène 101 pur : 0,64 g; Rdt. = 14,2 %.
On sépare les constituants 100 et 102 par une deuxième chromatographie sur Kieselgel. Le rendement final en bicyclobutane isolé dépend du taux d'isomérisation thermique (10 à 60 %) lors de la CPG préparative (Rdt. de récupération : 75 %). Le rendement en bicyclobutane isolé varie donc de 8 à 16 % (Cf. isomérisation thermique du bicyclobutane).

Séparation :	Rdt. :	Composition :	Proportions dans le mélange :
Liq. incolore	43 %	56 % 100	24 %
		44 % 101	19 %
f. inter.	7 %	mélange	
liq. jaune	20 %	55 % 102	11 %
		45 % ?	

Tétraméthyl-2,2,4,4 dicarbométhoxy-1,3 bicyclo (1.1.0) butane 100 :

Liquide incolore.

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1725 cm^{-1}
pas de bande oléfinique

UV (EtOH) : λ max 213,5 nm (ε = 8 000)

RMN : CH_3-C 1,44 ppm (6H,s)
1,48 ppm (6H,s)
mieux séparés dans le benzène : 1,26 et 1,65 ppm
CO_2CH_3 3,78 ppm (6H,s)

Analyse : $C_{12}H_{18}O_4$ Calc. % C 63,70 H 8,02
Tr. 63,6 8,0

Diméthyl-3,5 dicarbométhoxy-2,4 hexadiène-2,4 101 :

Liquide incolore.
IR (CCl_4) : ν (C=O) 1720 cm^{-1}
ν(C=C) 1625 cm^{-1}
UV (EtOH) : λ max 216 nm (ε = 21 000)
RMN : $(CH_3)_2$ C=C 1,75 ppm (3H,s); 2,16 ppm (3H,s)
CH_3-C=C-CH_3 1,76 ppm (3H, quartet J = 1,5 Hz)
2,09 ppm (3H, quartet J = 1,5 Hz)
CO_2CH_3 3,74 ppm (3H,s); 3,80 ppm (3H,s)

Le spectre est plus caractéristique dans le benzène, car les différents protons allyliques sont alors nettement séparés :

$(CH_3)_2C$=C 1,47 ppm (3H,s); 2,08 ppm (3H,s)
CH_3-C=C-CH_3 1,87 ppm (3H, quartet J = 1,5 Hz)
2,30 ppm (3H, quartet J = 1,5 Hz)

Analyse : $C_{12}H_{18}O_4$ Calc. % C 63,70 H 8,02
Tr. 63,8 8,1

Diméthyl-2,5 dicarbométhoxy-3,4 hexadiène-2,4 102 :

Cristaux incolores F = 75° (pentane)
IR (CCl_4) : ν (C=O) 1720 cm^{-1}
ν (C=C) 1625 cm^{-1}
UV (EtOH) : λ max 219,5 nm (ε = 18 000)
RMN : $(CH_3)_2C$=C 1,75 ppm (6H,s); 2,20 ppm (6H,s)
CO_2CH_3 3,72 ppm (6H,s)

Analyse : $C_{12}H_{18}O_4$ Calc. % C 63,70 H 8,02
Tr. 63,6 8,0

Une première irradiation portant sur 1,41 g de bis-adduit 58 (90 % d'azote dégagé en 5 h) a conduit après chromatographie sur SiO_2 à 0,77 g d'un mélange contenant 31,3 % de bicyclobutane 100; 15,7 % de diène et 23,3 % de diène 102 (Analyse par RMN). Rdt. en bicyclobutane formé 21 %.

Isomérisation thermique du bicyclobutane 100.

a) en solution dans le perchlorobutadiène :

On chauffe un tube de RMN contenant une solution de bicyclobutane dans le perchlorobutadiène dans un thermostat à 150°. L'intégration des signaux des gem-diméthyles du bicyclobutane, comparée à l'intégration totale permet de suivre la disparition du bicyclobutane :

Temps (mn)	0	10	25	55	100	140	180	300
% bicycloC_4	100	97	89	72	53	35	21	3

La durée de demie-vie à 150° est donc comprise entre 1 h 45 et 1 h 50 (106 m par interpolation).
Le diène 102 est un des produits d'isomérisation, mais non le plus important.

b) en phase gazeuse :

Le pourcentage de bicyclobutane déterminé par RMN dans les fractions "bicyclobutane" à côté du diène 102 lors des séparations par CPG diminue quand la température de la colonne augmente. Il en va de même lorsque le temps de rétention à température égale augmente, ce qui a lieu quand on diminue le débit du gaz vecteur pour pouvoir injecter de plus grandes quantités à pouvoir séparateur égal.

% bicyclobutane	Temp. colonne	Temps de rétention relatifs	
64 %	170°	1,00	(6,8 mn)
87 %	150°	1,82	(12,3 mn)
37 %	150°	3,48	(23,6 mn)

L'isomérisation en diène 102 est totale avec une température de colonne de 270°.

Décomposition photochimique en présence de benzophénone du bis-adduit 58.

On irradie une solution de 1,41 g de bis-adduit 58 sublimé et 0,72 g de benzophénone dans 160 ml de benzène. Après 20 mn, le dégagement d'azote est quantitatif (224 ml). On élimine le solvant sous pression réduite vers 30° sous 13 mm Hg. Le résidu (Rdt. quantitatif), légèrement orange, cristallise bientôt entièrement. L'analyse par CPG (SE 30, 150°) montre un seul grand pic en dehors de la benzophénone. On sépare les deux composés par chromatographie sur SiO_2 en éluant avec de l'éther de pétrole contenant progressivement jusqu'à 10 % d'éther : 680 mg de benzophénone pure (f. 5) et 1110 mg (f 6-12) de cristaux jaunes.
On recristallise ces derniers dans 25 ml de pentane à -78° : 790 mg de cristaux incolores F = 75° identiques au diène 102 Rdt. = 70 %. Les eaux-mères donnent par évaporation 124 mg de liquide visqueux jaune qui contient encore 31 % de diène 102 à côté de 69 % d'un produit également présent dans les mélanges plus complexes d'irradiations sans benzophénone (RMN). Il se forme donc plus de 74 % de diène 102 à côté de 7,5 % de produit X; ni le bicyclobutane 100, ni le diène 101 n'ont pu être mis en évidence.

Produit X :

Liquide jaune, seulement obtenu en mélange avec le diène C.

RMN : CH_3 1,47 ppm (6H,s)
1,70 ppm (3H,s)
1,80 ppm (3H,s)
CO_2CH_3 3,80 ppm (6H,s)

Bicyclo (2.1.0) pentanes.

Dicarbométhoxy-1,2 cyclobutène.

Ce cyclobutène est préparé selon Perkin Jr (159) à partir de l'acide cis-cyclobutane-1,2 dicarboxylique. Ce dernier est obtenu en mélange avec l'isomère trans, par saponification acide du mélange des cis et trans-dicyano-1,2 cyclobutanes commercial (*) selon Vogel (160). L'étape de la bromuration selon Hell-Volhard-Zelinsky est modifiée selon Seebach (95).

Produits préparés	Rendements
Diacides cis + trans	74 %
Anhydride	42 %
Trans dibromo diester	29 %
Dicarbométhoxycyclobutène	77 %

Le rendement global à partir du dinitrile est donc de 7 %.

Cycloaddition avec le dicarbométhoxy-1,2 cyclobutène, adduit 116.

On traite 5,00 g (29,4 mmoles) de cyclobutène, F = 45°, dans 50 ml d'éther sec à -40° par 30 ml de solution 2,23 M de DAP (4,70 g DAP, soit 67 mmoles). La décoloration est rapide tant qu'il y a du cyclobutène en excès. Quand toute la solution est décolorée, on la filtre (flocons de polymère) et la garde 1 h à -78°. L'adduit cristallise. On l'essore à froid et le sèche sur assiette poreuse, puis sous pression réduite au dessicateur : 6,40 g. Rdt. = 91 %.

Pyrazoline 116 :

Cristaux incolores F = 69°.

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1735 cm^{-1} ester saturé
ν(N=N) 1540 cm^{-1}

UV (MeOH) : λ max 325 nm (ε = 127)

(*) Knapsack-Griesheim A.G.

RMN : CH_3-C 1,22 ppm (3H,s); 1,64 ppm (3H,s)

CO_2CH_3 3,73 ppm (3H,s); 3,80 ppm (3H,s)

Les autres H sont entre 1,90 et 3,15 ppm (4H)

Analyse : $C_{11}H_{16}O_4N_2$ Calc. % C 54,99 H 6,71 N 11,66

Tr. 55,0 6,6 11,7

Décomposition photochimique de l'adduit 116.

a) dans le benzène :

On irradie 1,20 g d'adduit 116 dissous dans 160 ml de benzène. Après 24 h, la quantité théorique de gaz (112 ml) est dégagée. Après élimination du solvant sous pression réduite, il reste 1,05 g (Rdt. quant.) de liquide assez fluide, coloré en jaune, que l'on analyse par RMN et CPG (Carbowax 20 M, 25 %; 210°). Ce produit brut est constitué par le mélange de 3 constituants A, B, C, dans les proportions, par ordre d'élution de 44 %, 26 % et 30 %.

b) dans l'acétone :

On irradie 1,20 g d'adduit 116 dissous dans 150 ml d'acétone. Après 1 h 30 la quantité théorique de gaz (112 ml) est dégagée. Après élimination du solvant sous pression réduite, il reste 1,06 g (Rdt. quant.) de liquide coloré en jaune, que l'on analyse comme précédemment :

A 53 %; B 17 %; C 30 %.

c) dans le benzène en présence de benzophénone :

On irradie 1,20 g d'adduit 116 et 0,65 g de benzophénone dissous dans 170 ml de benzène. Après 25 mn, la quantité théorique de gaz (112 ml) est dégagée. Après élimination du solvant sous pression réduite, il reste 1,70 g (Rdt. quant.) de liquide huileux, presque incolore, constitué, en plus de la benzophénone, par :

A 88 %; B 4 %; C 8 %.

On sépare la benzophénone du mélange d'esters par chromatographie sur 20 g de Kieselgel (Merck) en éluant avec de l'éther de pétrole contenant progressivement jusqu'à 20 % d'éther. On élue successivement 605 mg de benzophénone, puis 225 mg du mélange de benzophénone et des produits A, B et C, et enfin 709 mg d'un liquide incolore constitué par 94 % de A à côté de 6 % de C. Rdt. = 67 %.

Séparation et identification de A, B et C.

On mélange les produits bruts d'irradiation dans le benzène et l'acétone et sépare 95 % de ce mélange par CPG préparative (SE 30, 15 %; 150°).

On élue successivement :

- 578 mg de liquide très légèrement jaune (A)
- 340 mg " " " " " (B)
- 280 mg " " " " " (C)

Le produit A est le dérivé bicyclopentanique 117 (Rdt. = 28,6 %); B et C sont les diènes aliphatiques 118 et 119 Rdt. global = 59,4 %. (= taux de récupération global de la chromatographie puisque le rendement brut est quantitatif).

Dicarbométhoxy-1,2 diméthyl-3,3 bicyclo (2.1.0) pentane 117 :

Liquide incolore.

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1735 cm^{-1} ester saturé
pas de bande C=C

UV (MeOH) : seulement absorption finale (ε = 10 000 à 200 nm)

RMN : CH_3-C 1,37 ppm (3H,s)
1,51 ppm (3H,s)
CO_2CH_3 3,73 ppm (6H,s)
Les autres H donnent un A_2B_2 entre 1,55 et 2,67 ppm (4H)

L'échantillon analytique est distillé.

Analyse : $C_{11}H_{16}O_4$ Calc. % C 62,25 H 7,60 O 30,15
Tr. 62,2 7,6 30,3

Cis-méthyl-2 dicarbométhoxy-3,6 hexadiène-2,5 118 :

Liquide incolore.

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1720 cm^{-1} ester insaturé
ν(C=C) 1640 cm^{-1}

UV (MeOH) : λ max 210 nm (ε = 14 560)

RMN : $(CH_3)_2C=C$ 1,79 ppm (3H,s)
1,99 ppm (3H,s)
$CH_2(C=C)_2$ 3,69 ppm (2H,d)
CO_2CH_3 3,67 ppm (6H,s) dédoublé en 2 singulets à 3,35 et 3,38 ppm dans le benzène
H-C=C-H ABX_2 entre 5,55 et 6,35 ppm (2H)
J_{HH}cis = 12,3 Hz; autres J : 6,6 et 1,5 Hz

Analyse : $C_{11}H_{16}O_4$ Calc. % C 62,25 H 7,60 O 30,15
Tr. 62,2 7,6 30,4

Trans-méthyl-2 dicarbométhoxy-3,6 hexadiène-2,5 119 :

Liquide incolore.

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1725 cm^{-1} ester insaturé
ν(C=C) 1655 cm^{-1}
HC=CH trans 980 cm^{-1}

UV (MeOH) : λ max 211 nm (ε = 17 450)

RMN : $(CH_3)_2C=C$ 1,84 ppm (3H,s)
2,10 ppm (3H,s)
$CH_2(C=C)_2$ 3,22 ppm (2H,d 6,2 Hz)
CO_2CH_3 3,73 ppm (6H,s) dédoublé en 2 sindulets à 3,30 et 3,35 ppm (benzène)
H-C=C-H (CO_2R) 5,80 ppm (1H,d 16,2 Hz détriplé 1,7 Hz)
6,98 ppm (1H,d 16,2 Hz détriplé 6,2 Hz)

Analyse : $C_{11}H_{16}O_4$ Calc. % C 62,25 H 7,60
Tr. 62,3 7,5

Cycloaddition avec le dichloro-3,4 cyclobutène.

Le dichloro-3,4 cyclobutène est obtenu à côté du trans, trans dichloro-1,4 butadiène-2,3 à partir du cyclooctatétraène (*) par chloration suivie de réaction de Diels-Alder avec l'acétylène-dicarboxylate de méthyle, et décomposition sous pression réduite à 180° selon (141).
Rdt. 30 à 40 % à partir du C.O.T. Eb_{30} = 65° pur par CPG.

Cycloaddition : adduits 122 et 123.

On ajoute 28 ml de solution 2,23 M de DAP (4,34 g DAP, soit 62 mmoles) à une solution de 5,00 g de dichlorocyclobutène (40,6 mmoles) dans 40 ml d'éther à température ordinaire. La décoloration est assez lente. Quand elle est totale, on filtre la solution, et élimine les solvants vers 30° sous 1 mm de Hg. Le résidu (7,84 g), très légèrement brun, cristallise en un mélange de prismes F = 71-73° et d'aiguilles F = 83-84°. On chromatographie 6,00 g de ce mélange sur 70 g de silice, en éluant avec de l'éther de pétrole contenant dès le départ 20 % d'éther, puis à partir de la 8me fraction, 50 % d'éther (fractions de 100 ml). On obtient ainsi 4,40 g de produit 122 (f 3-7) correspondant aux prismes du mélange, et 1,60 g de produit 123 (f 12-16) correspondant aux aiguilles. Le mélange brut obtenu avec un rendement quantitatif a donc la composition : 73 % de 122 et 27 % de 123.
Les échantillons analytiques sont recristallisés dans l'éther de pétrole 40-60 où 122 est beaucoup plus soluble que 123 :
700 mg 122 dans 4 ml solvant ⟶ 590 mg (84 %)
280 mg 123 dans 70 ml solvant ⟶ 252 mg (90 %).

Pyrazoline transoïde 122 :

Prismes incolores F = 73°.

IR (CCl_4) : ν (N=N) 1535 cm^{-1}
δ (C-Cl) 683 et 702 cm^{-1}

UV (MeOH) : λ max 340 nm (ε = 210)

(*) Nous remercions la BASF d'avoir bien voulu mettre gratuitement à notre disposition le C.O.T. nécessaire.

RMN : CH_3-C 1,17 ppm (3H,s); 1,65 ppm (3H,s)

H-C 2,85 ppm (1H,t J = 7 Hz) légèrement dédoublé J = 1,5 Hz

H-C-Cl 4,13 ppm (1H,t J = 6,7 et 7 Hz dédoublé 1,4 Hz)
4,67 ppm (1H,d J = 6,7 Hz détriplé J = 1,5 et 1,8 Hz)

H-C-N=N 5,33 ppm (1H,d J = 7 Hz détriplé J = 1,4 et 1,8 Hz)

Analyse : $C_7H_{10}N_2Cl_2$ Calc. % C 43,54 H 5,22 N 14,51
Tr. 43,7 5,1 14,7

Pyrazoline cisoïde 123 :

Aiguilles incolores F = 84°.

IR ($CHCl_3$) : ν(N=N) 1535 et 1555 cm^{-1}
δ(C-Cl) 655 cm^{-1}

UV (MeOH) : λ max 340 nm (ε = 160)

RMN : CH_3-C 1,16 ppm (3H,s); 1,93 ppm (3H,s)

H-C 2,80 ppm (1H) heptuplet avec les J suivants : 8,0 Hz, 5,0 Hz et 2,0 Hz

autres H (CHCl et CH-N=N) entre 4,68 et 5,65 ppm (3H), en tout 19 pics dont une analyse du premier ordre n'est plus possible ($\Delta\delta$ trop petit par rapport à J)

Analyse : $C_7H_{10}N_2Cl_2$ Calc. % C 43,54 H 5,22 N 14,51
Tr. 43,5 5,3 14,7

Irradiations de l'adduit transoïde.

a) dans l'éther :

On irradie 1,93 g d'adduit 122 (10 mmoles) dans 160 ml d'éther absolu. Après 2 h 30, 93 % de l'azote sont dégagés. Le dégagement de gaz devient très lent, et la solution se trouble par suite de la formation de produits insolubles, probablement polymères. On filtre la solution brun clair et élimine le solvant vers 10° sous 12 mm Hg. Le résidu est un liquide visqueux brun foncé, qui n'est pas entièrement soluble dans l'éther ou le pentane. L'analyse par

CPG (SE 30 15 %; 110°, injection 130°) montre qu'il s'agit d'un mélange de trois produits d'irradiation dont le deuxième pic représente 85 %. On extrait ce résidu avec du pentane, filtre la solution (0,08 g polymère pulvérulent) et la chromatographie sur 27 g de silice en éluant avec du pentane (fraction de 30 ml) :
f 2-4 : 460 mg de dichlorodiméthylbicyclopentane 124 pur (CPG)
Rdt. = 27,7 %
f 4-9 : 90 mg du même produit en mélange avec deux autres produits (60 % du mélange)
puis en éluant avec 10 % d'éther :
f 10-15 : 360 mg d'adduit de départ. F = 73°.
Le rendement en dérivé bicyclique isolé est donc de 32,4 % par rapport à l'adduit transformé.

b) dans l'éther en présence de benzophénone :
On irradie 1,00 g d'adduit 122 dans 170 ml d'éther absolu contenant 1,00 g de benzophénone. Après 40 mn 78 % de l'azote sont dégagés. La solution brun clair devient trouble. On élimine le solvant comme précédemment, et reprend le résidu avec du pentane. On filtre 0,35 g de polymère brun clair. Après élimination du pentane, le résidu liquide est distillé au moyen d'une petite ligne à vide sous 0,01 mm Hg pour le débarrasser de l'adduit non transformé :
220 mg de dérivé bicyclique 124 pur à plus de 95 % (CPG)
Rdt. = 27 %.

c) dans l'acétone :
On irradie 0,80 g d'adduit 122 dans 160 ml d'acétone. Après 30 mn la quantité théorique d'azote (93 ml) est dégagée. On évapore la solution brun pâle limpide sous pression réduite. Le résidu brun clair, assez fluide, mais contenant encore des polymères est distillé à la ligne à vide sous 0,01 mm Hg. :
560 mg de liquide fluide, légèrement jaune. Rdt. = 82,5 %.
CPG : 74 % de bicyclopentane 124 (3me pic), plus deux autres produits (1er pic : 6,5 %; 2me pic : 19,5 %).
Le résidu de distillation contient encore un peu d'adduit non transformé.

d) dans l'acétone en présence de benzophénone :
On irradie 0,80 g d'adduit 122 et 0,80 g de benzophénone dans 160 ml d'acétone. Après 12 mn, la quantité théorique de gaz est dégagée.

La solution résultant de l'irradiation est incolore et limpide. On élimine le solvant comme précédemment :
1,555 g de liquide très légèrement jaune, qu'on distille avec une petite ligne à vide : 660 mg de liquide incolore qui cristallise entièrement à -78° et reste solide en dessous de 0°, pur à plus de 97 % (CPG) Rdt. = 97 %.

Exo dichloro-2,3 diméthyl-5,5 bicyclo (2.1.0) pentane 124 :

Liquide incolore cristallisé en dessous de 0°.

IR (CCl_4) : δ (C-H) 3055 cm^{-1} bande très nette (161)
Cyclopropane : 1030 cm^{-1} et 1065 cm^{-1}

IR (CS_2) : δ (C-Cl) 660 et 835 cm^{-1}

RMN : CH_3-C 0,96 ppm (3H,s); 1,27 ppm (3H,s)
H-C 1,85 ppm (2H,t J = 0,8 Hz)
H-C-Cl 4,13 ppm (2H,t J = 0,8 Hz)
$J_{12} = J_{13} = J_{24} = J_{34} = 0,8$ Hz.

Analyse : $C_7H_{10}Cl_2$ Calc. % C 50,93 H 6,11
Tr. 50,9 6,2

Irradiation de l'adduit cisoïde 123.

On irradie 1,93 g (10 mmoles) d'adduit 123 et 1,93 g de benzophénone dans 170 ml d'acétone. Après 50 mn, la quantité théorique d'azote (224 ml) est dégagée. On élimine le solvant de la solution limpide brun très pâle, et distille le résidu avec une petite ligne à vide sous 0,01 mm Hg : 1620 mg de liquide incolore, qui devient rapidement rose, puis vert brun foncé en dégageant un peu de HCl. Rdt. = 98 %.
CPG : un produit principal 125 qui représente 80 % du mélange. Le produit est nettement moins stable que le dérivé bicyclique provenant de l'adduit transoïde. Les échantillons analytiques sont redistillés sous 1 mm Hg, immédiatement analysés, puis laissés à température ordinaire, en suivant leur décomposition spontanée par CPG : le produit exo reste incolore et inaltéré après une semaine, alors que le produit endo se colore en jaune après quelques heures et s'altère notablement. Le produit distillé fraîchement donne un chromatogramme de 4 pics (par ordre d'élution) :
A 8 %; B 9 %; 125 80 %; C 3 %.

Le même produit, après une semaine à température ordinaire, donne les rapports :

A 13 %; B 14 %; 125 70 %; C 3 %.

soit une diminution de 12-13 % en bicyclopentane et une augmentation globale de 50 % des deux premiers pics.

Le produit semble d'ailleurs s'être altéré lors de la première distillation déjà, car la composition du mélange brut avant distillation, et compte non tenu de la benzophénone présente était :

A 5 %; B 7 %; 125 85 %; C 3 %.

Endo dichloro-2,3 diméthyl-5,5 bicyclo (2.1.0) pentane 125 :

Liquide incolore, peu stable, cristallisé en dessous de 0°, s'altérant rapidement à température ordinaire.

IR (CCl_4) : δ (C-H) 3050 cm^{-1} bande très nette
Cyclopropane : 1027 et 1044 cm^{-1}
(C-Cl) 660 cm^{-1}

RMN : CH_3-C 0,92 ppm (3H,s); 1,62 ppm (3H,s)
H-C 1,94 ppm (2H,t J = 2 et 3 Hz)
H-C-Cl 4,72 ppm (2H,t J = 2 et 3 Hz)
Les couplages J_{12} sont faibles : 3 Hz.

Analyse : $C_7H_{10}Cl_2$ Calc. % C 50,93 H 6,11
Tr. 51,0 6,2

BIBLIOGRAPHIE

1) C.A. COULSON, W.E. MOFFIT, J. chem. Phys., 1947,15, 151.
A.D. WALSH, Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 179.

2) E.E. VAN TAMELEN, S.P. PAPPAS, J.amer.chem.Soc., 1962, 84, 3789
E.E. VAN TAMELEN, S.P. PAPPAS, J.amer.chem.Soc., 1963, 85, 3297
R. CRIEGEE, F. ZANKER, Ber., 1965, 98, 3838.
W. SCHÄFER, Angew. Chem., 1966, 78, 716.

3) P.E. EATON, T.W. COLE Jr., J.amer.chem.Soc., 1964,86, 3157.

4) K.E. WILZBACH, L. KAPLAN, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 4004.
R. CRIEGEE, R. ASKANI, Angew. Chem., 1966, 78, 494.
W. SCHÄFER, R. CRIEGEE, R. ASKANI, H. GRUNER,
Angew. Chem., 1967, 79, 54.

5) S. MASAMUNE, M. KATO, J.amer.chem.Soc., 1966, 88, 610.
E.H. WHITE, G. MAIER, R. GRAEVE, U. ZIRNGIBL, E.W. FRIEND,
J.amer.chem.Soc., 1966, 88, 611.

6) E. HUCKEL, Z. Elektrochem., 1937, 43, 752.

7) R. BRESLOW, J.amer.chem.Soc., 1957, 79, 5318.
R. BRESLOW, J.T. GROVES, G. RYAN, J.amer.chem.Soc.,1967, 89,
5048.

8) R. CRIEGEE, G. SCHRODER, Ann. Chem., 1959,633, 1.
G.F. EMERSON, L. WATTS, R. PETTIT, J.amer.chem.Soc., 1965,
87, 131.

9) E. VOGEL, Angew. Chem., 1962, 74, 829.

10) E. VOGEL, Angew. Chem., 1954, 66, 640.
R. CRIEGEE, D. SEEBACH, R.E. WINTER, B. BORRETZEN, H.A. BRUNE,
Ber., 1965, 98, 2339.

11) R.B. WOODWARD, R. HOFFMANN, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 395.

12) R.B. TURNER, P. GOEBEL, W. von E. DOERING, J.F. COBURN Jr.,
Tetrahedron Letters, 1965, 997.

13) W. KIRMSE, Carbene Chemistry, Ed. A.T. BLOMQUIST, Academic Press,
New-York, London, 1964,

14) R. CRIEGEE, H. KRISTINSSON, D. SEEBACH, F. ZANKER, 1965, Ber. 98, 2331.
J.C. BARBORAK, L. WATTS, R. PETTIT, J.amer.chem.Soc., 1966, 88, 1328.
15) F.L. CARTER, V.L. FRAMPTON, Chem. Rev., 1964, 64, 497.
16) E. BUCHNER, Ber., 1888, 21, 2637.
E. BUCHNER, Ber., 1890, 23, 701.
17) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, 3ème. Ed. Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, p. 191.
18) R. HUISGEN, Angew. Chem., 1963, 75, 604.
19) T.V. VAN AUKEN, K.L. RINEHART Jr., J.amer.chem.Soc., 1962, 84, 3736.
20) R. HUISGEN, H. STANGL, H.J. STURM, H. WAGENHOFER, Angew. Chem., 1961, 73, 170.
21) F.D. POPP, A. CATALA, J. org. Chem., 1961, 26, 2738.
22) R. HUISGEN, Angew. Chem., 1955, 67, 439.
C.D. GUTSCHE, Org. React., 1954, 8, 364.
H. ZOLLINGER, Azo-and-Diazo-Chemistry, Interscience Publ. Inc. New-York, 1961.
C.G. OVERBERGER, J.P. ANSELME, J.G. LOMBARDINO, Organic Compounds with Nitrogen-Nitrogen Bonds, The Ronald Press Co., New-York, 1966, p. 41.
23) K. von AUWERS, E. CAUER, Ann. Chem., 1929, 470, 305.
K. von AUWERS, O. UNGEMACH, Ber., 1933, 66, 1198.
24) T.L. JACOBS, Heterocyclic Compounds, Ed. R. ELDERFIELD, Vol. 5, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1957, p. 72.
25) S.G. BEECH, J.H. TURNBULL, W. WILSON, J.chem.Soc., 1952, 4686.
V.R. WIECHERT, Z. Naturforsch., 1964, 19b, 944.
26) K. KOCSIS, P.G. FERRINI, D. ARIGONI, O. JEGER, Helv. chim. Acta, 1960, 43, 2178.
27) P. SCHUSTER, O.E. POLANSKY, Monatsh. Chem., 1965, 96, 396.
28) A. LEDWITH, D. PARRY, J.chem.Soc., 1966, 1408.
D.W. ADAMSON, J. KENNER, J.chem.Soc., 1937, 1553.
29) T.S. CHAMBERS, G.B. KISTIAKOWSKY, J.amer.chem.Soc., 1934, 56, 399.
B.S. RABINOVITCH, E.W. SCHLAG, K.B. WIBERG, J.chem.Phys., 1958, 28, 504.
30) A. SANDOVAL, G. ROSENKRANZ, C. DJERASSI, J.amer.chem.Soc., 1951, 73, 2383
A. WETTSTEIN, Helv. chim. Acta, 1944, 27, 1803

31) K.L. RINEHART Jr., T.V.VAN AUKEN, J.amer.chem.Soc., 1960, 82, 5251.
32) W.M. JONES, W.T. TAI, J. org.Chem., 1962, 27, 1030.
33) C.G. OVERBERGER, N. WEINSHENKER, J.P. ANSELME, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 4119.
34) S. FURUKAWA, N. SOMA, J. Pharm. Soc., Japan, 1961, 81, 559
J. STREITH, P. PESNELLE, G. OURISSON,Bull.Soc.chim., 1963, 518.
M. PALMADE, P. PESNELLE, J. STREITH, G. OURISSON, Bull.Soc.chim., 1963, 1950.
G. BUCHI,W. HOFHEINZ, J.V. PAUKSTELIS, J.amer.chem.Soc., 1966, 88, 4113.
35) A. BAEYER, Ber., 1894, 27, 1919.
36) H. STAUDINGER, O. MUNTWYLER, L. RUZICKA, S. SEIBT, Helv.chim. Acta, 1924, 7, 390.
G. LINSTRUMELLE, S. JULIA, Bull.Soc.chim., 1966, 3507.
37) N.M. KISHNER, A. ZAWADOWSKI, J. russ. phys.chem.Soc., 1911, 43, 1132.
38) D.C. IFFLAND, L. SALISBURY, W.R. SCHAFER, J.amer.chem.Soc., 1961, 83, 747.
J.P. FREEMAN,J.org.Chem., 1963, 28, 885.
39) J.P. FREEMAN,J.org.Chem., 1964, 29, 1379.
B.R. DAVIS, P.D. WOODGATE, Chem.Comm., 1966,65.
40) E.J. COREY, M. JAUTELAT, J.amer.chem.Soc., 1967, 89, 3912.
41) E.J. COREY, M. CHAYKOVSKY, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 1353.
42) E.J. COREY, M. JAUTELAT, W. OPPOLZER, Tetrahedron Letters, 1967, 2325.
43) E.J. COREY, G.H. POSNER, J.amer.chem.Soc., 1967, 89, 3911.
44) C.E. CASTRO, W.C. KRAY Jr., J.amer.chem.Soc. 1966, 88, 4447.
45) H. STAUDINGER, A. GAULE, Ber., 1916, 49, 1897.
46) P.C. GUHA, D.K. SANKARAN, Ber., 1937, 70, 1688.
47) P.C. GUHA, D.K. SANKARAN, Ber., 1937, 70, 2109.
48) S. TAKEI, T. SUGITA, Y. INOUYE, Ann. Chem., 1958, 618, 108.
49) H.M. WALBORSKY, T. SUGITA, M. OHNO, Y. INOUYE, J.amer.chem.Soc., 1960, 82, 5255.
50) A.C. DAY, M.C. WHITING, Proc.chem.Soc., 1964, 368.
A.C. DAY, M.C. WHITING,J.chem.Soc., (C), 1966, 464.
51) M. JACOBSON, M. BEROZA, R.T. YAMAMOTO, Science, 1963, 139, 48,
J. MEINWALD, J.W. WHEELER, A.A. NIMETZ, J.S. LIU, J.org.Chem., 1965, 30, 1038.

52) A.C. DAY, M.C. WHITING, Chem.Comm., 1965, 292.
A.C. DAY, M.C. WHITING, J.chem.Soc. (C), 1966, 1719.
A.C. DAY, M.C. WHITING, J.chem.Soc. (B), 1967, 991.
53) S.D. ANDREWS, A.C. DAY, Chem.Comm., 1967, 902.
54) S.D. ANDREWS, A.C. DAY, Chem.Comm., 1966, 667.
S.D. ANDREWS, A.C. DAY, Chem.Comm., 1967, 477.
55) Organikum VEB , Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1964, p. 505.
56) J.R. DYER, R.B. RANDALL Jr., H.M. DEUTSCH, J.org.Chem., 1964, 29, 3423.
57) J.L. BOIVIN,P.A. BOIVIN, Canad.J.Chem., 1951, 29, 478.
58) E. WHITE, J.amer.chem.Soc., 1955,77, 6008.
59) T. CURTIUS, L. PFLUG,J.prakt.Chem., 1891, (2), 44, 543.
60) T. CURTIUS, K. THUN, J.prakt.Chem., 1891, (2), 44, 161.
61) G.R. NEWKORNE, D.L. FISHEL, J.org.Chem., 1966, 31, 677.
62) K. NAKAGAWA, H. ONOUE, K. MINAWI, Chem.Comm., 1966, 730.
63) A.C. DAY, P. RAYMOND, R.M. SOUTHAM, M.C. WHITING, J.chem.Soc.(C) 1966, 467.
64) D.E. APPLEQUIST, H. BABAD, J.org.Chem., 1962, 27, 288.
65) D.W. ADAMSON, J. KENNER, J.chem.Soc., 1935, 286.
66) G.M. KAUFMANN, J.A. SMITH, G.G. van der STOUW, H. SHECHTER, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 935.
67) L. CROMBIE, D.A. MITCHARD, J.chem.Soc., 1964, 5640.
68) O.L. CHAPMAN, T.A. RETTIG, A.A. GRISWOLD, A.I. DUTTON, P. FITTON, Tetrahedron Letters, 1963, 2049.
69) S. JULIA, G. LINSTRUMELLE, Bull.Soc.chim., 1966, 3490.
70) a- F. FICHTER, F. SONNENBORN, Ber., 1902, 35, 942.
b- W.H. HOUFF, H.M. SELL, J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 3183.
c- G. KUSCHINSKY, G. LANGE, C. SCHOLTISSEK, F. TURBAN, Biochem.Z., 1955, 327, 314.
71) W.E. PARHAM, C. SERRES Jr., P.R. O'CONNOR, J.amer.chem.Soc. 1958, 80, 588.
W.E. PARHAM, H.G. BRAXTON, P.R. O'CONOR, J.org.Chem., 1961, 26, 1805.
W.E. PARHAM, F.D. BLAKE, D.R. THEISSEN, J.org.Chem., 1962, 27, 2415.
72) R.J. CRAWFORD, A. MISHRA, J.amer.chem.Soc., 1966, 88, 3963.
73) K. von AUWERS, F. KONIG, Ann.Chem., 1932, 496, 252.
74) D.E. Mc GREER, R.S.Mc DANIEL, M.G. VINJE, Canad.J.Chem., 1965, 43, 1389.

75) R. HOFFMANN, cité dans (72), note 15.
76) R. CRIEGEE, A. RIMMELIN, Ber.,1957, 90, 414.
77) L.K. MONTGOMERY, K. SCHUELLER, P.D. BARTLETT, J.amer.chem.Soc., 1964, 86, 622.
78) D.E. Mc GREER, W.S. WU, Canad.J.Chem., 1967, 45, 461.
79) C.T. GENAUX, W. WALTERS, J.amer.chem.Soc.,1951, 73, 4497.
S.G. COHEN, R. ZAND, J.amer.chem.Soc., 1962, 84, 586.
80) H.M. FREY, Proc.Roy.Soc., 1959, A251, 575.
D.W. SETSER, B.S. RABINOVITCH, Canad.J.Chem., 1962, 40, 1425.
81) G.S.HAMMOND, P.A. LEERMAKERS, N.J. TURRO, J.amer.chem.Soc., 1961, 83,2396.
82) P.S. SKELL, R.C. WOODWORTH, J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 4496.
P. SCHEINER, J.amer.chem.Soc., 1966, 88, 4759.
83) K.R. KOPECKY, G.S. HAMMOND, P.A. LEERMAKERS, J.amer.chem.Soc. 1961, 83, 2397.
G.S. HAMMOND, N.J. TURRO, J.amer.chem.Soc., 1961, 83, 4674.
J.R. FOX, G.S. HAMMOND, J.amer.chem.Soc., 1964, 86, 4031.
84) H.E. SIMMONS, cité dans (72), note 27.
85) E. BUCHNER, Ber., 1889, 22, 842.
86) E. BUCHNER, M. FRITSCH, Ber. 1893, 26, 256.
E. BUCHNER, L. LEHMANN, Ber. 1902, 35, 35.
R. HUTTEL, Ber., 1941, 74, 1680.
R.G. JONES, J.amer.chem.Soc., 1949, 71, 3994.
W. KIRMSE, L. HORNER, Ann.Chem., 1958, 614, 1.
87) a- J. VAN ALPHEN, Rec.Trav.chim.Pays-Bas, 1943, 62, 485.
b- J. VAN ALPHEN, Rec.Trav.chim.Pays-Bas, 1943, 62, 491.
88) R. HUTTEL, K. FRANKE, H. MARTIN, J. RIEDL, Ber. 1960, 93, 1433.
89) O. DIELS, H. KONIG, Ber., 1938, 71, 1179.
90) K. HEYNS, A. HEINS, angew.Chem., 1961, 73, 64.
91) G.L. CLOSS, W.A. BOLL, Angew.Chem., 1963, 75, 640.
92) K. von AUWERS, O. UNGEMACH,Ber. 1933, 66, 1205.
93) R. HUTTEL, G. RIEDL, H. MARTIN, K. FRANKE, Ber. 1960, 93, 1425.
94) G.L. CLOSS, W.A. BOLL, J.amer.chem.Soc., 1963, 85, 3904.
G.L. CLOSS, W.A. BOLL, H.HEYN, V.DEV,J.amer.Chem.Soc., 1968, 90, 173.
95) D. SEEBACH, Ber., 1964, 97, 2953.
96) G. QUINKERT, K. OPITZ, W.W. WIERSDORFF, J. WEINLICH, Tetrahedron Letters, 1963, 1863.
97) G.L. CLOSS, L.E. CLOSS, W.A. BOLL, J.amer.chem.Soc., 1963, 85, 3796.

98) G. EGE, Tetrahedron Letters, 1963, 1667.
99) E. LE GOFF, R.B. LA COUNT, Tetrahedron Letters, 1967, 2333.
100) K.B. WIBERG, R.K. BARNES, J.org.Chem., 1958, 23, 299.
101) K.B. WIBERG, R.K. BARNES, J. ALBIN, J.amer.chem.Soc., 1957, 79, 4994.
102) N.T. CASTELLUCI, C.E. GRIFFIN, J.amer.chem.Soc., 1960, 82,4107.
103) L. VO-QUANG, P. CADIOT, A. WILLEMART, C.R.Acad.Sci., 1962, 255, 950.
M. VIDAL, C. DUMONT, P. ARNAUD, Tetrahedron Letters, 1966, 5081.
104) R. ANET, F.A.L. ANET, J.amer.chem.Soc., 1964, 86, 525.
105) G.L. CLOSS, L.E. CLOSS, J.amer.chem.Soc., 1961, 83, 1003.
106) E.R.H. JONES, G.H. WHITHAM, M.C. WHITING, J.chem.Soc., 1957, 4628.
107) L.M. JACKMAN, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry,Pergamon Press, London, 1959, p. 58.
108) E.I. SNYDER, J.D. ROBERTS, J.amer.chem.Soc., 1962, 84, 1582.
109) C. PASCUAL, J. MEIER, W. SIMON, Helv.chim.Acta, 1966, 49, 164.
110) G.L. CLOSS, Advances in alicyclic Chemistry, Ed. Harold Hart, G.J. Karabatsos, voL 1, Acad. Press, New-York, London, 1966, p. 86 - 100.
111) P.H. KASAI, R.J. MYERS, D.F. EGGERS Jr., K.B. WIBERG, J.chem.Phys., 1959, 30, 512.
G.L. CLOSS, Proc.chem.Soc., 1962, 152.
G.L. CLOSS, L.E. CLOSS, J.amer.chem.Soc., 1963, 85, 99.
G. SCHRÖDER, Ber., 1963, 96, 3178.
112) W.M. JONES, M.H. GRASLEY, D.G. BAARDA, J.amer.chem.Soc., 1964, 86, 912.
113) R. VESSIERE, M. VERNY, C.R.Acad.Sci., 1965, 261, 1868.
114) J.D. ROBERTS, C.M. SHARTS, Org.React., 1962, 12, 1.
115) J.A. ELVIDGE, R.P. LINSTEAD, P. SIMS, B.A. ORKIN, J.chem.Soc., 1950, 2235.
116) J.D. ROBERTS, V.C. CHAMBERS, J.amer.chem.Soc., 1951, 73, 5030.
J.D. ROBERTS, H.E. SIMMONS Jr., J.amer.chem.Soc., 1951, 73, 5487.
117) A.T. BLOMQUIST, J.A. VERDOL, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 1806.
118) K.B. WIBERG, W.J. BARTLEY; J.amer.chem.Soc., 1960, 82, 6375.
119) P.T. IZZO, A.S. KENDE, Chem.and Ind., 1964, 839.

R. BRESLOW, T. EICHER, A. KREBS, R.A. PETERSON, J. POSNER, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 1320.
120) H.M. COHEN, J.hetero.Chem., 1967, 4, 130.
121) L. HORNER, E. SPIETSCHKA, Ber. 1952, 85, 225.
122) W.G. DAUBEN, F.G. WILLEY, Tetrahedron Letters, 1962, 893.
R. SRINIVASAN, J.amer.chem.Soc., 1963, 85, 4045.
123) D.M. LEMAL, F. MENGER, G.W. CLARK, J.amer.chem.Soc., 1963, 85, 2529.
G.L. CLOSS, R.B. LARRABEE, Tetrahedron Letters, 1965, 287.
124) K.B. WIBERG, G.M. LAMPMAN, R.P. CIULA, D.S. CONNOR, P. SCHERTLER, J. LAVANISH, Tetrahedron, 1965, 21, 2749.
125) W.A. GIBBONS, V.M.S. GIL, Mol.Phys., 1965, 9, 163 et 167.
126) S. WINSTEIN, P. CARTER, F.A.L. ANET, A.J.R. BOURN, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 5247.
J. CARNDUFF, G. OURISSON, Bull.Soc.chim., 1965, 3297.
127) J.P. CHESICK,J.phys.Chem., 1964, 68, 2033.
R. SRINIVASAN, A.A. LEVI, I. HALLER, J.phys.Chem., 1965, 69, 1775.
W. von E. DOERING, J.F. COBURN Jr., Tetrahedron Letters, 1965, 991.
128) R.S. PYRON, W.M. JONES, J.org.Chem., 1967, 32, 4048.
129) M.S. NEWMAN, A. ARKELL, J.org.Chem., 1959, 24, 385.
130) P. YATES, S. DANISHEFSKY, J.amer.chem.Soc., 1962, 84, 879.
131) R. HUISGEN, G. BINSCH, H. KONIG, H.J. STURM, Angew.Chem., 1961, 73, 368.
132) I.A. D'YAKONOV, V.V. RAZIN, M.I. KOMENDANTOV, Tetrahedron Letters, 1966, 1135.
133) M.D. HARMONY, K. COX, J.amer.chem.Soc., 1966, 88, 5049.
134) B. WAEGELL, G. OURISSON, Bull.Soc.chim., 1963, 496.
135) E.A. BRAUDE, F. SONDHEIMER, J.chem.Soc., 1955, 3754.
136) M.R. RIFI, J.amer.chem.Soc., 1967, 89, 4442.
137) P.G. GASSMAN, K.T. MANSFIELD, J.org.Chem., 1967, 32, 915.
138) T.H. KINSTLE, R.L. WELCH, R.W. EXLEY, J.amer.chem.Soc. 1967, 89, 3660.
139) H.E. ZIMMERMAN, Molecular Rearrangements, vol. 1, Ed. P. de Mayo, Interscience Publ., New-York, London, 1963, p. 395.
140) F.A.L. ANET, A.J.R. BOURN, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 5251.
141) M. AVRAM, E. MARICA, I.G. DINULESCU, M. FARCASIU, M. ELIAN, G. MATEESCU, C.D. NENITZESCU, Ber.,1964, 97, 372.
142) M. KARPLUS, J.chem.Phys., 1959, 30, 11.

143) I. FLEMING, D.H. WILLIAMS, Tetrahedron, 1967, 23, 2747.
H. WEITKAMP, F. KORTE, Tetrahedron, Suppl., 1966, 7, 75.
144) R.F. REKKER, J.P. BROMBACHER, W.T. NAUTA, Rex.Trav.chim. Pays-Bas, 1954, 73, 417.
J.A. MOORE, J.org.Chem., 1955, 20, 1607.
C.G. OVERBERGER, J.P. ANSELME, J.amer.chem.Soc., 1962, 84, 869.
R.J. CRAWFORD, A. MISHRA, R.J. DUMMEL, J.amer.chem.Soc., 1966, 88, 3959.
145) L.J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, 2ème éd., Methuen & Co.Ltd.,London, 1958.
A.E. GILLAM, E.S. STERN, Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry, 2ème ed., Edward Arnold Ltd., London, 1957.
146) C.D. NENITZESCU, E. SOLOMONICA, Org. Synth., 1935, 15, 62.
147) J.F. LANE, J.D. ROBERTS, W.G. YOUNG, J.amer.chem.Soc., 1944, 66, 543.
148) R.B. WAGNER, J.amer.chem.Soc., 1949, 71, 3216.
149) Y. SHYAMSUNDER RAO, Chem.Rev., 1964, 64, 369.
150) K. ALDER, F.H. FLOCK, Ber., 1956, 89, 1732.
151) S. VEIBEL, Identification des substances organiques, Masson & Cie., Paris, 1957, p. 103.
152) O. WALLACH, Ann.Chem., 1912, 388, 49.
153) C. MOUREU, C. BONGRAND, Ann.Chim., 1920, (9), 50.
154) K. BOWDEN, I.M. HEILBRON, E.R.H. JONES, B.C.L. WEEDON, J.chem.Soc., 1946, 39.
155) J.V. NEF, Ann.Chem., 1899, 308, 264.
156) C.K. INGOLD, J.chem.Soc., 1921, 119, 967.
157) J.A. ELVIDGE, R.P. LINSTEAD, P. SIMS, B.A. ORKIN, J.chem.Soc., 1950, 2235.
158) J.A. ELVIDGE, L.M. JACKMAN, Proc.chem.Soc., 1959, 89.
159) W.H. PERKIN Jr., J.chem.Soc., 1894, 65, 572 et 950.
F.B. KIPPING, J.J. WREN, J.chem.Soc., 1957, 1733.
160) E. VOGEL, O.ROOS, K.H. DISCH, Ann.Chem., 1962, 653, 55.
161) H.E. SIMMONS, E.P. BLANCHARD, H.D. HARTZLER, J.org.Chem., 1966, 31, 295.

TABLE DES MATIERES

		Pages
INTRODUCTION	.....	4
	Cycloaddition 1,3-dipolaire avec un diazoalcane	4
	Décomposition des pyrazolines	7
	Diazo-2 propane; synthèses de gem-diméthylcyclopropanes	8
CHAPITRE I :	ETUDE GENERALE DE LA CYCLOADDITION 1,3-DIPOLAIRE DU DIAZO-2 PROPANE AVEC LES OLEFINES ELECTROPHILES CYCLIQUES. ETUDE DE LA DECOMPOSITION DES PYRAZOLINES FORMEES	17
	Réaction du DAP avec la cyclopentène-2 one ..	17
	Réaction du DAP avec les Δ^2 buténolides	19
	Décomposition thermique des pyrazolines formées	21
	Décomposition photochimique des pyrazolines formées	27
	Décomposition photochimique sensibilisée	30
CHAPITRE II :	CYCLOADDITIONS 1,3-DIPOLAIRES DU DIAZO-2 PROPANE AVEC LES ACETYLENIQUES ELECTROPHILES ...	34
	Cycloadditions 1,3-dipolaires doubles sur la triple liaison	37
	Cycloaddition 1,3-dipolaire avec le phénylpropiolate d'éthyle	41

Pages

CHAPITRE III : SYNTHESE D'UN CYCLOPROPENE ELECTROPHILE ET D'UN BICYCLOBUTANE A PARTIR DES ADDUITS SIMPLE ET DOUBLE DU DAP AVEC LES ACETYLENIQUES 44

Cyclopropènes électrophiles 44
Synthèse du diméthyl-3,3 carbométhoxy cyclopropène 48
Cycloaddition du diméthyl-3,3 carbométhoxy cyclopropène avec le DAP 55
Décomposition photochimique de la pyrazolénine résultant de l'addition du DAP sur la méthyléthinylcétone 56
Synthèse du tétraméthyl-2,2,4,4 dicarbométhoxy bicyclo (1.1.0) butane 57

CHAPITRE IV : SYNTHESE DE BICYCLO (2.1.0) PENTANES 67

Diméthyl-5,5 dicarbométhoxy-1,4 bicyclo (2.1.0) pentane 67
Diméthyl-5,5 dichloro-2,3 bicyclo (2.1.0) pentanes 73
Cycloaddition du DAP avec le dichloro-3,4 cyclobutène 73
Irradiations des pyrazolines formées 76

APPENDICE : 79

CONCLUSION GENERALE : 80

PARTIE EXPERIMENTALE : 81

BIBLIOGRAPHIE : 120

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

" Essais de synthèse du système bicyclo (2.1.0.) penténique ".

Strasbourg, le 19 avril 1968
Le Président du Jury,

G. OURISSON

VU et permis d'imprimer

Strasbourg, le 19 avril 1968

LE DOYEN,
J.H. VIVIEN